

3400
N° D'ORDRE

325

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice CHEVRETON

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Etude structurale des sélénures et tellures
de métaux de transition, en particulier du chrome

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1^{er} Février 1964 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

L. NEEL

C. EYRAUD

E. F. BERTAUT

Président

Examineurs

Thèse n° 325

ÉTUDE STRUCTURALE DES SELENIURES ET TELLURURES
DE MÉTAUX DE TRANSITION,
EN PARTICULIER DU CHROME

par

Maurice CHEVRETON

ERRATUM

page 13, ligne 28

au lieu de : $\sqrt{\frac{3}{2}} = 1,225$

lire : $\frac{2}{\sqrt{3}} = 1,155$

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice CHEVRETON

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Etude structurale des sélénures et tellures
de métaux de transition, en particulier du chrome

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1^{er} Février 1964 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

L. NEEL

C. EYRAUD

E. F. BERTAUT

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTRE	Chimie industrielle	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
COURTY	Chimie-Physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALCOT	Mécanique rationnelle et appliquée	GRANDMONTAGNE	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique expérimentale	TEIGNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Astronomie	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
NIGON	Zoologie expérimentale	FRAISSE	Mathématiques
GAUTHIER Henri	Géologie générale	LUBET	Physiologie
WAUTHIER	Zoologie	PHILBERT	Physique nucléaire
CHOPIN	Chimie biologique	COHEN-ADAD	Chimie
CUEILLERON	Chimie	DAVID Louis	Géologie Générale
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	CHANEL	Psychophysiologie
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique	MM. GAUTHIER Jean	Chimie
DEPRAZ	Physique nucléaire	CHENEVOY	Géologie appliquée
FERON	Mathématiques	GINET	Zoologie
LAFORGUE	Physique	ASCH	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.	MICHEL Pierre	Minéralogie
UZAN	Physique S. P. C. N.	DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mlle MAITROT	Physique	ERRERIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale	DESCOTES	Chimie organique
GEVIN	Géologie générale	PICARD Philippe	Mathématiques
PONASSE	Mathématiques	LEMOIGNE	Botanique
d'INCAN	Physique	DEMARCO	Géologie générale
MARTEL	Mécanique	MICHEL Georges	Biochimie
LEFEBVRE	Mathématiques	LEBRETON	Biologie végétale
PERNET	Mathématiques	DAVID Jean	Biologie animale
CHERY	Physique	TOUSSET	Chimie propédeutique
BERGEON	Physique C. S. U.	FEUVRAIS Louis	Physique Electricité
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique	PICARD Claude	Mathématiques
MATHIEU	Mécanique des Fluides	SCHMITT Roger	Physique MPC

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme



AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé, en partie, au laboratoire de Génie Chimique que dirige Monsieur Ch. EYRAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon et Directeur du Département de Mécanique à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Les études magnétiques ont été conduites au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal et au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Il m'est particulièrement agréable d'abord d'exprimer à Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a depuis longtemps témoignée, pour les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition et aussi pour son enthousiasme éclairé qui m'a souvent soutenu pendant les moments les plus ingrats que peut comporter un travail de thèse réparti sur de longues années et augmenté de plusieurs études parallèles.

Monsieur E. F. BERTAUT, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, a assumé la direction de ce travail. Qu'il me permette de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ses conseils éminents, pour son aide patiente et efficace, pour l'attention qu'il n'a cessé d'apporter à mon travail, malgré ses multiples charges. Je lui dois mon initiation aux études structurales, particulièrement aux problèmes des structures lacunaires ordonnées et des structures magnétiques.

Qu'il me soit permis également de présenter à Monsieur le Professeur L. NEEL, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, l'hommage de ma déférente gratitude.

Je dois exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur L. NEEL pour m'avoir permis de bénéficier largement des moyens offerts par le Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble dans le domaine de la diffraction neutronique, tant par les installations matérielles que par l'équipe compétente de chercheurs et de techniciens que dirige Monsieur E. F. BERTAUT.

Je suis particulièrement reconnaissant, enfin, à Monsieur le Professeur L. NEEL d'avoir bien voulu accepter de participer au jury de ma thèse.

Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ma thèse. Qu'il me permette de lui en exprimer ma profonde reconnaissance.

Enfin, il m'est un agréable devoir de remercier tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail. Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur

R. PAUTHENET et à ses collaborateurs pour les mesures magnétiques, à Monsieur G. ROULT pour sa contribution aux études de diffraction neutronique, à Monsieur G. BASSI pour la programmation et les calculs de raffinement des positions atomiques, à Monsieur M. MURAT pour les mesures de conductibilité électrique.

Je ne saurais oublier ceux qui se sont dévoués à la mise au point matérielle de ce texte et je joins dans une même pensée reconnaissante mes camarades lyonnais, à qui je dois l'amicale ambiance du laboratoire, et mes camarades grenoblois dont j'ai toujours apprécié l'accueil sympathique, tant à l'Institut Fourier qu'au C. E. N. G.

INTRODUCTION

Au stade actuel de la connaissance des solides, il reste peu de chose des lois classiques de la chimie, dans leur belle simplicité.

Si l'on invoque la loi de Proust, par exemple, c'est pour constater le plus souvent qu'elle n'est pas vérifiée. Le "composé défini" apparaît comme un cas particulier et la non-stoechiométrie est pratiquement la règle dans l'état solide, depuis les alliages jusqu'aux composés les plus ioniques comme les halogénures alcalins.

On peut se demander dans ces conditions comment définir et reconnaître le composé chimique à l'état solide. Il s'agit là, surtout, d'une question formelle ; ce qui demeure essentiel, c'est la connaissance directe de la structure et de sa signification.

Cette connaissance, on la doit d'abord à la diffraction des rayons X.

Le cas des sulfures de fer est significatif à cet égard.

Lorsque BERTHOLLET découvrit des composés non stoechiométriques, comme Fe S_{1+x} , on tenta d'interpréter une telle structure par un excès d'anions soufre dissous dans le réseau du cristal FeS .

HAGG et ses élèves (1), grâce à des mesures de paramètres de maille et de densité, montrèrent que ces "berthollides" sont au contraire caractérisés par un défaut d'atomes du métal et que leur formule est du type Fe_{1-x}S . Les atomes de soufre forment un assemblage compact. Les atomes de fer, plus petits, se répartissent dans les interstices de cet empilement et certains sites cristallographiques, occupés par un atome de fer dans le composé stoechiométrique type -en l'occurrence FeS (2)- sont vides. Nous dirons qu'ils sont occupés par une lacune de fer.

De nombreuses propriétés du cristal sont étroitement liées à ces écarts de composition. Ainsi la pyrrhotine, Fe_7S_8 , est attirée par l'aimant à température ordinaire ; FeS stoechiométrique ne l'est pas.

Pour expliquer le comportement magnétique de la pyrrhotine, NEEL (3) émit l'hypothèse que les lacunes, dans ce composé, ne sont pas réparties de façon isotrope. L'étude aux rayons X d'un monocristal permet effectivement à BERTAUT, en 1953, (4) de mettre en évidence un ordre des lacunes qui, se plaçant aussi loin que possible les unes des autres, déterminent une "structure lacunaire" à partir d'un réseau de base pseudo-hexagonal.

Un calcul fondé sur la théorie des potentiels électrostatiques d'EWALD (5),(6) montra que l'énergie de stabilisation, dans l'hypothèse de liaisons purement ioniques, est alors considérable. Malgré l'impossibilité d'assigner à un composé un pourcentage donné de caractère ionique, l'importance de l'énergie trouvée conduisit BERTAUT à énoncer la règle suivante : dans toute substance lacunaire partiellement ionique, les lacunes doivent s'ordonner à température ordinaire.

Plusieurs études s'inscrivent déjà à l'appui de cette hypothèse. Ainsi, dans le système chrome-soufre, JELLINEK (7) a décrit six phases à structures lacunaires ordonnées. OKASAKI et HIRAKAWA (8),(9) trouvent également des surstructures lacunaires dans les sélénures de fer. L'ordre des lacunes apparaît plus ou moins explicitement dans les travaux de GRONVOLD et al. [(10) à (15)] sur des sélénures et tellures de métaux de transition. On trouve encore un ordre lacunaire dans des oxydes mixtes tels que Mg_6MnO_8 (16) et Cu_6PbO_8 (17).

Jusqu'à présent, les exemples proviennent surtout des combinaisons du soufre, du sélénium ou du tellure avec des métaux de transition de la première famille, répartis dans le tableau périodique du titane au nickel. Les atomes de ces métaux sont caractérisés par un niveau 3d incomplet et cette configuration électronique leur confère un moment magnétique permanent. Les propriétés magnétiques de leurs composés donnent un intérêt tout particulier aux études structurales.

C'est dans cette perspective que nous avons entrepris l'étude des systèmes chrome-sélénium et chrome-tellure. Les analogies rencontrées nous ont conduit à élargir notre travail à des sélénures et tellures d'autres métaux de transition ainsi qu'à des composés ternaires.

Lorsqu'on passe des combinaisons d'un même métal avec le soufre, le sélénium, puis le tellure, l'anion devient de plus en plus gros, de plus en plus polarisable et son potentiel d'ionisation diminue. En même temps le caractère ionique de la liaison métal-non métal décroît au profit d'un caractère covalent ou métallique. Par suite, l'énergie électrostatique de stabilisation, liée à un ordre éventuel de lacunes, doit diminuer.

De plus, dans cette succession : sulfures, sélénures, tellures, on observe une tendance croissante au caractère ferromagnétique : le ferromagnétisme du tellure de chrome "CrTe" est connu depuis longtemps (18),(19).

D'une façon plus générale, ces composés présentent différents types d'interactions magnétiques. A l'ordre chimique peut s'ajouter un ordre magnétique, c'est-à-dire un arrangement des vecteurs spins portés par les atomes métalliques. Les gaz de dipôles qui prévalent aux températures élevées (comportement paramagnétique) cèdent généralement la place à un ordre des spins qui s'établit à des températures de transition plus ou moins basses appelées températures de Curie dans le cas d'interactions positives, températures de Néel dans le cas d'interactions négatives. Ainsi aux surstructures lacunaires peuvent se superposer d'autres périodicités traduisant cet ordre des spins : parallélisme (interactions ferromagnétiques), antiparallélisme non compensé (interactions ferrimagnétiques) ou ordre à résultante nulle (interactions antiferromagnétiques).

La diffraction des rayons X est, par excellence, la méthode d'étude des structures chimiques. Appliquée aux monocristaux ou, à défaut, aux poudres polycristallines, elle nous a permis généralement de décrire les structures chimiques des composés préparés. Pour certains, des plus typiques, nous

avons raffiné, avec précision, les paramètres des positions atomiques. Lorsqu'on a à faire à deux métaux, dans un composé, il n'est pas possible de différencier leurs positions dans le réseau par les méthodes usuelles de diffraction X car leurs facteurs de diffusion sont trop voisins. La diffraction des neutrons peut apporter alors un complément d'information décisif.

En outre, dans l'étude de l'ordre magnétique, la diffraction des neutrons s'impose.

La somme de travail et l'ampleur des moyens qu'implique cette technique se justifient par l'importance des renseignements obtenus. Ceux-ci prennent toute leur valeur lorsqu'on peut les confronter avec les mesures de susceptibilité magnétique. Enfin, des déterminations de conductibilité électrique facilitent l'approche de la nature des liaisons dans les structures observées.

Avant d'aborder nos résultats expérimentaux, nous rappellerons les principes de base qui président aux méthodes évoquées, en insistant sur certains aspects essentiels au succès de notre travail ; nous situerons également quelques techniques annexes et décrirons en détail le type structural représenté par l'arséniure de nickel. La plupart des structures rencontrées se déduisent en effet du type NiAs et cette étude préliminaire facilitera nos descriptions.

Notre plan général est alors le suivant :

Chapitre 1 - La structure NiAs et ses dérivés.

Chapitre 2 - Techniques expérimentales et méthodes d'étude des structures.

Chapitre 3 - Etude aux rayons X du système Cr-Se.

Chapitre 4 - Etude aux rayons X du système Cr-Te.

Chapitre 5 - Etude aux rayons X de composés isotypes de Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 .

Chapitre 6 - Etudes magnétiques de Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 .

I - susceptibilité magnétique.

II - diffraction des neutrons.

Chapitre 7 - Etudes de conductibilité électrique.

Résumé et Conclusions.

CHAPITRE 1

LA STRUCTURE Ni As ET SES DÉRIVÉS

Les composés étudiés présentent un caractère commun : leur parenté avec le type NiAs, B8 dans le symbolisme des Strukturbericht (20). Nous passerons en revue les caractères principaux de ce type structural que l'on rencontre dans des sulfures et dans la plupart des séléniures et tellurures de Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni.

Pour décrire la structure de ces composés, le point de vue le plus fécond est d'envisager tout d'abord un empilement d'anions volumineux et de cations beaucoup plus petits. La notion d'empilement compact d'atomes est fondamentale dans l'étude des métaux et alliages (21), (22). Elle s'étend de façon simple aux composés ioniques dans lesquels s'ajoutent, aux conditions géométriques, des conditions électrostatiques de neutralité locale. Les composés étudiés s'apparentent assez aux composés ioniques pour que le schéma de l'empilement compact de sphères tangentes garde une grande partie de sa valeur. Néanmoins, lorsqu'on passe des sulfures aux séléniures, puis aux tellurures, les anions augmentent de volume et des phénomènes de polarisation apparaissent avec diminution plus ou moins marquée du caractère ionique.

I - EMPILEMENT COMPACT DE SPHERES

Dans un composé ionique, les anions ont tendance à se placer les uns à côté des autres comme des billes que l'on empile et les cations se logent dans les interstices. Dans un même plan, les centres des sphères forment un réseau hexagonal (fig. 1). L'empilement est réalisé par la superposition de plans compacts de sorte que chaque sphère soit tangente à trois sphères d'un plan voisin ; les projections des centres sont des points tels que A, B ou C. A ces points correspondent trois réseaux plans de sphères. Une superposition de type ABABAB ... réalise un empilement hexagonal compact (HC) alors que la succession ABCABC... forme l'empilement cubique à faces centrées (CFC). Des successions plus compliquées sont possibles. Dans tous les cas, il existe entre les sphères deux sortes d'interstices principaux que nous désignons par sites octaédriques et sites tétraédriques (*). Les premiers sont limités par six sphères, dont les centres forment un octaèdre régulier (fig. 2a), les seconds plus petits, par quatre sphères, dont les centres forment un tétraèdre régulier (fig. 2b). Pour N sphères, on compte N sites octaédriques et 2N sites tétraédriques (23). Dans le cas d'un empilement de type HC,

(*) Cette terminologie n'est pas celle de GAY (23) qui parle de "lacune" quand nous parlons de "site".

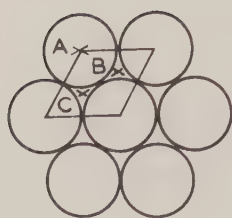
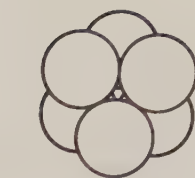


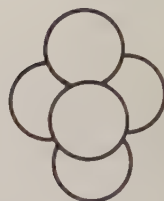
Fig. 1 - Réseau plan de sphères tangentes.



a



b



c

Fig. 2 - Principaux interstices définis par les empilements compacts de sphères égales. (a) Site octaédrique ; (b) site tétraédrique ; (c) site bipyramidal.

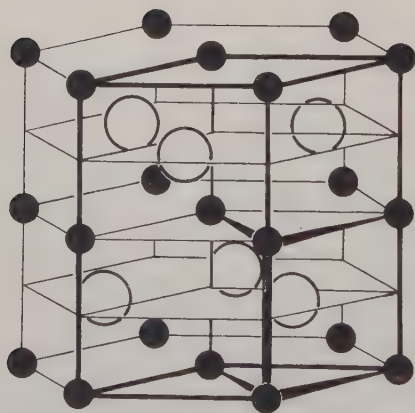


Fig. 3 - Structure NiAs. En trait gras : maille élémentaire hexagonale et prisme trigonal de cations (●) autour d'un anion (○).

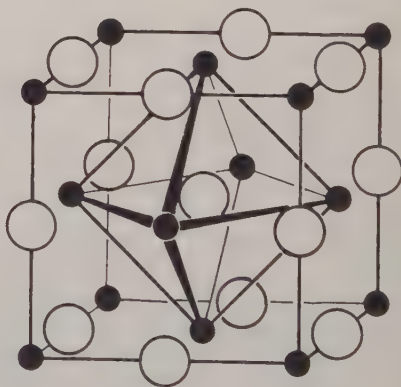


Fig. 4 - Structure NaCl : maille cubique à faces centrées et octaèdre de cations (●) autour d'un anion (○).

nous distinguerons encore les sites bipyramidaux, situés dans les plans compacts ; ces sites, entourés de cinq sphères, sont constitués par la juxtaposition de deux sites tétraédriques (fig. 2c).

II - STRUCTURE NaCl ET STRUCTURE NiAs

Il est intéressant de comparer le type NiAs au type NaCl dans lequel cristallisent en particulier les halogénures alcalins typiquement ioniques.

La structure du chlorure de sodium (type B1 des Strukturbericht (20)) est construite sur un arrangement CFC d'ions chlore ; celle de l'arséniure de nickel sur un arrangement HC d'ions arsenic. Dans les deux structures, les cations occupent les sites octaédriques et chaque ion se trouve entouré de six ions de signe opposé. Dans les deux cas, chaque cation possède un entourage octaédrique d'anions. Mais dans NiAs les 6 cations les plus proches d'un anion forment un prisme trigonal (fig. 3), tandis que dans NaCl, l'anion est lui-même entouré d'un octaèdre de cations (fig. 4). On voit bien la différence entre la structure B1 et la structure B8 idéale en comparant l'empilement des atomes le long de l'axe $\vec{c}$ de B8 et le long de l'axe [111] de B1. On observe dans les deux cas une alternance des plans parallèles d'atomes métalliques et d'atomes non métalliques. Si l'on prend pour unité de longueur la distance entre deux atomes voisins d'un même plan, la distance entre deux plans atomiques successifs est la même dans les deux structures et vaut $\frac{1}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 0,408$. Les six cations qui entourent chaque anion peuvent être schématisés par deux tétraèdres ayant l'anion pour sommet commun (fig. 5). La structure B8 se déduit ainsi de la structure B1 par une rotation de $\frac{\pi}{3}$ d'un de ces tétraèdres, ce qui rapproche les atomes métalliques de ceux plans voisins (24).

Si l'on prend maintenant la distance métal-métalloïde pour unité de longueur, la distance métal-métal la plus courte dans NaCl est $\sqrt{2} = 1,414$, au lieu de $\sqrt{\frac{3}{2}}=1,225$ dans la structure NiAs idéale ($\frac{c}{a} = 1,633$).

Ainsi, les cations sont relativement proches dans la structure B8 et cette disposition est liée à des interactions de type métallique, alors que la répulsion électrostatique prévaut dans le type B1.

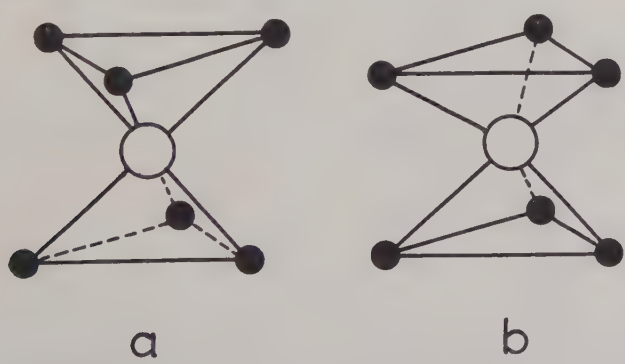


Fig. 5 - (a) NaCl (B1) ; (b) NiAs (B8).

Ce simple schéma permet d'interpréter l'apparition du type B8 lorsque la part ionique des liaisons est relativement faible. L'échelonnement du rapport $\frac{c}{a}$ autour de sa valeur idéale provient en particulier des interactions électrostatiques et des volumes relatifs des ions.

III - DONNEES ANALYTIQUES SUR LA STRUCTURE NiAs

1) - Groupe d'espace.

Les éléments de symétrie rattachent cette structure au groupe d'espace $P6_3/mmc (D_{6h}^{4}) (25)$.

2) - Maille élémentaire.

Sur la figure 3, on a mis en évidence la maille élémentaire hexagonale de NiAs.

Le motif est constitué par :

2 Ni en position (a)	$\bar{3}m$	de coordonnées	$0, 0, 0 ; 0, 0, \frac{1}{2}$
2 As " "	(c)	$\bar{6}m2$	" " $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4} ; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$

3) - Maille orthohexagonale.

Il est souvent commode de définir une maille orthohexagonale représentée en projection sur la figure 6. Ses paramètres sont $a\sqrt{3}$, a , c .

Le motif attaché à cette maille double comprend :

4 Ni en (a):	$0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; 0, 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4 As en (c):	$\frac{1}{6}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} ; \frac{2}{3}, 0, \frac{1}{4} ; \frac{5}{6}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} ; \frac{1}{3}, 0, \frac{3}{4}$

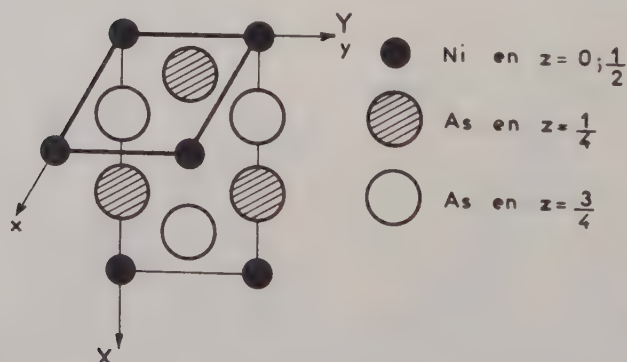


Fig. 6 - Maille orthohexagonale de NiAs : projection sur le plan de base. En trait gras : maille hexagonale.

4) - Distances interatomiques.

Dans la structure NiAs (fig. 3), les plus courtes distances interatomiques sont, pour Ni-Ni, $\frac{c}{2}$ et pour Ni-As, $[a^2/3 + c^2/16]^{\frac{1}{2}}$.

5) - Conditions de diffraction (25).

Au groupe d'espace $P6_3/mmc$ est attachée la condition générale de diffraction suivante : $l = 2n$ pour les plans $(h, h, 2\bar{h}, l)$ (condition due au plan de glissement c quand $h \neq 0$ et à l'axe hélicoïdal 6_3 quand $h = 0$) ; de plus, les positions atomiques spéciales entraînent la condition $l = 2n$ si $h - k = 3n$.

IV - STRUCTURES DERIVEES DU TYPE NiAs.

Dans le type B8 proprement dit, le rapport des paramètres peut varier notablement autour de sa valeur idéale, $\frac{c}{a} = 1,633$. (*)

En outre, on rencontre de nombreuses modifications de cette structure. Par exemple, les sites bipyramidaux peuvent être occupés, en partie ou en totalité, par des atomes de métal pour donner à la limite la structure de type Ni_2In . On peut avoir des substitutions métal-métalloïde. Il existe des structures "anti-NiAs" dans lesquelles les positions métal-métalloïde sont inversées. Mais nous porterons surtout notre attention sur deux modifications particulières :

1) - Obtenues par soustraction d'atomes métalliques.

En retirant les cations des sites $(0,0,\frac{1}{2})$ on passe à la structure de type CdI_2 dans laquelle une double couche d'anions alterne avec une couche de cations. On peut imaginer tous les états intermédiaires entre les deux types. Dans les structures intermédiaires les sites octaédriques libérés de leur cation ne sont autres que les lacunes précédemment définies et dont on connaît le caractère ordonné dans la pyrrhotine (4), les sulfures de chrome (7), les sélénures de fer (8), (9).

2) - Obtenues par déformation de la structure.

Les écarts par rapport à la composition stoechiométrique type s'accompagnent souvent de déformation du réseau ; les anions de l'empilement compact n'ont plus des voisinages équivalents et se divisent en groupes soumis à des actions électrostatiques différentes. La maille hexagonale idéale doit être remplacée alors par une maille agrandie plus ou moins déformée. Ainsi la pyrrhotine, Fe_7S_8 , est décrite avec une maille monoclinique (4) ; on connaît une variété hexagonale et une variété triclinique de Fe_7Se_8 (9) ; Cr_3S_4 est monoclinique (7).

(*) En fait on observe des valeurs qui s'échelonnent entre 1,75 pour TiSe (26) et 1,21 pour CuSn (27).

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES D'ÉTUDE DES STRUCTURES

I - PREPARATION DES COMPOSES

Les produits de départ sont des éléments très purs, surtout en ce qui concerne Se, Te, Cr, Fe (produits "Merck") et V ("spectrographiquement pur"). Cr se présente en poudre grossière, Ti en "éponge" (dureté Brinell 100), V en gros grains, Mn en "flocons", Te en bâtonnets que l'on broie au mortier, et les autres (Se, Fe, Co, Ni) en poudre fine.

Les éléments, mélangés en proportions calculées(*), sont chauffés pendant un ou deux jours vers 1100°C, dans des tubes de silice préalablement vidés d'air et scellés. Après refroidissement, le produit obtenu est broyé, traité à nouveau deux jours à 1100°C et refroidi lentement (12,5°/heure). Dans certains cas, on termine par une "trempe" des ampoules à l'air, à partir de températures situées entre 600 et 1000°C.

Lorsque les produits réactionnels contiennent Mn, Co, V et surtout Ti et Fe, la silice bulleuse peut subir une altération sensible. On utilise alors de la silice transparente qui manifeste une meilleure résistance chimique et, même en présence de Ti ou Fe, on évite toute trace d'attaque, grâce à un mince film de carbone déposé à la surface intérieure de l'ampoule par décomposition thermique d'essence de térébenthine.

On ne risque guère de ramollissement des tubes jusqu'à 1100-1150° C. Par contre, des éclatements d'ampoules sont à redouter dans deux cas : lorsqu'une tension de vapeur (sélénium) se conjugue à de brusques variations thermiques ou lorsqu'une amorce violente de réaction provoque un ramollissement local. Une programmation très lente de température évite ces accidents. Le refroidissement très lent, en outre, permet d'obtenir des produits proches de l'équilibre à l'ambiante et favorise la formation de gros cristaux. En cas de besoin, cependant, les ampoules résistent assez bien aux "trempes" à l'air.

Le traitement thermique est effectué dans un four à moufle, équipé d'un régulateur-programmeur commandé lui-même par un thermo-couple Pt-Pt rhodié. Grâce à la régulation du chauffage, les fluctuations de température ne dépassent guère $\pm 10^\circ$.

Les préparations qui mettent en jeu des processus de diffusion en phase solide sont très lentes : des traitements de plusieurs jours sont parfois nécessaires, même lorsqu'on opère sur des poudres fines intimement mélangées. D'ailleurs les métaux en poudre sont souvent "passivés" par une couche superficielle d'oxyde qui gêne les réactions attendues : il peut être avantageux

(*) On opère en général sur quelques grammes par échantillon. Pour les besoins de la diffusion neutronique on prépare des quantités supérieures à 100 g.

d'utiliser des métaux présentant une faible surface spécifique. Ainsi, en partant des formes peu divisées de Ti, V, Mn, on obtient assez rapidement, surtout avec Ti et Mn, des composés homogènes, même à l'issue d'un premier traitement.

Enfin, la méthode des tubes scellés conduit généralement à des produits purs, sans risque d'oxydation. Lorsque la réaction est complète, on connaît directement la composition du produit formé.

II - DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous avons mis en oeuvre des méthodes classiques ; nous en précisons seulement quelques aspects particulièrement intéressants au regard des problèmes posés.

Il s'agit surtout de méthodes photographiques. (*) En effet, la radiation du chrome, fréquemment utilisée, est d'un faible rendement au diffractomètre. De plus, avec le compteur il est difficile de faire "sortir" les raies très faibles du fond continu, aussi avons-nous préféré le film photographique, même pour les mesures d'intensité.

1) - La méthode Debye-Scherrer.

La méthode D.S. nous a servi à la détermination précise des paramètres de maille par l'étude des raies aux grands angles. (**)

Les produits étudiés sont broyés au mortier d'agate. On doit opérer avec précaution car un broyage prolongé perturbe le réseau et les fluctuations de paramètres qui en résultent se traduisent par une mauvaise définition des raies aux grands angles.

La poudre est montée, soit sur une simple aiguille de verre étirée à la flamme et enduite d'une pellicule de graisse, soit dans une aiguille creuse, en verre spécial.

On réduit éventuellement la fluorescence parasite de l'échantillon grâce à une feuille d'aluminium placée contre le film.

Les paramètres de certaines mailles hexagonales sont calculés par extrapolation aux grands angles. On construit les courbes $a = f(\sin^2 \theta)$ et $c = \varphi(\sin^2 \theta)$. On se sert d'abord des raies d'indices $hk0$ et $00l$; pour les raies hkl , on sépare les contributions de a et c par approximations successives.

(*) Nous avons également mis en oeuvre le diffractomètre C. G. R. équipé d'un monochromateur à lame de quartz, d'un goniomètre Berthold et d'un compteur Geiger à faible temps mort.

(**) Le film est disposé "en retour" dans une chambre BEAUDOIN ($2\pi R = 240$ mm) soigneusement calibrée ; la longueur du film est contrôlée grâce à l'impression avant la pose d'une règle graduée. On utilise également des chambres PHILIPS ($2\pi R = 180$ et 360 mm), avec montage asymétrique du film.

Avec les mailles de symétrie plus basse, on utilise un étalon interne constitué par une poudre d'aluminium de paramètre $a = 4,0492 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, (*) déterminé au diffractomètre.

2) - La chambre à monochromateur.

L'angle β des mailles monocliniques est déterminé à partir des diagrammes en chambre de GUINIER : on pointe avec précision, au microphotomètre, la distance entre les maxima de deux raies hkl et $hk\bar{l}$.

De plus, c'est à la chambre de GUINIER que nous devons l'essentiel de nos résultats structuraux sur les produits en poudre.

Ce montage est particulièrement indiqué pour mettre en évidence des raies faibles aux petits angles et présente un grand intérêt dans l'étude des surstructures lacunaires.

Le générateur est un tube démontable C.G.R., à foyer fin vertical. Un collodion sert de support à l'échantillon monté en mince lamellé.

Deux châssis porte-films sont utilisés, de diamètres respectifs 59 et 76,4 mm. Un calibrage soigné des châssis et un contrôle de longueur du film monocouche (impression d'une règle graduée) permettent d'obtenir les angles θ avec une bonne précision tout en évitant les inconvénients de l'étalon interne.

Lorsqu'on utilise la radiation du chrome, on diminue les temps de pose, et l'on améliore notablement le contraste des raies en plaçant la chambre dans une cuve étanche à fenêtres de béryllium dans laquelle règne le vide dynamique d'une pompe à palettes.

Dans le cas du cuivre on réalise la monochromatisation rigoureuse de $K\alpha_1$. On monte alors la chambre "en O" pour bien séparer les deux composantes du doublet (29).

Cette sélection de $K\alpha_1$ s'accompagnant d'une perte importante d'énergie ($K\alpha_2$ et une partie de $K\alpha_1$) on ne l'utilise pas avec la radiation du chrome pour ne pas trop allonger les temps de pose. On monte alors la chambre "en S" et les deux composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ donnent des raies de diffraction pratiquement confondues dans le domaine du spectre enregistré (29).

Les radiations harmoniques parasites sont décelées par la technique des films superposés. Une raie due à l'harmonique $\frac{\lambda}{2}$ est très peu absorbée par le premier film, contrairement aux raies dues à λ : on a ainsi un test très sensible et, avec la radiation du chrome, il n'est même pas nécessaire de disposer des écrans intermédiaires.

3) - Les techniques de monocristaux

Lorsqu'on dispose de "gros" cristaux (quelques dixièmes de mm), on effectue des diagrammes d'oscillation(**) ou de Weissenberg.(***) Dans ces der-

(*) WYCKOFF (28) indique $a_{2\theta, c} = 4,04934 \text{ \AA}$.

(**) A l'aide d'une chambre BEAUDOIN présentant de nombreuses parties communes avec la chambre D.S. : elle en diffère par le châssis porte-film ($2\pi R = 240\text{mm}$ et hauteur 100mm), par le réglage du moteur en oscillation, et par le support à tête goniométrique.

(***) On utilise une chambre UNICAM ($2\pi R = 180\text{mm}$) qui sert également pour certains diagrammes d'oscillation.

niers la strate équatoriale est enregistrée avec le faisceau incident normal et les autres strates par la méthode d'équi-inclinaison (30). Les clichés d'oscillation sont dépouillés par mesure directe à la règle graduée et les taches indexées par la construction d'Ewald. Pour chacune d'elles, on obtient la distance ρ , qui joint l'origine Σ du réseau réciproque (ou sa projection orthogonale Σ' sur le plan étudié) au noeud hkl , par la relation suivante :

$$\rho = \sqrt{1 + \cos^2 \mu - 2 \cos \mu \cdot \cos \alpha}$$

R étant le rayon de la chambre, on mesure l'abscisse $L = R\alpha$ de la tache. L'angle μ se déduit de la distance, $e = R \operatorname{tg} \mu$, de chaque strate à la ligne équatoriale.

On construit alors une courbe $\rho = f(L)$ pour chaque ligne de couche. Ces courbes sont valables pour tous les clichés d'oscillation autour d'un même axe.

Cette méthode, plus précise que celle des abaques, facilite l'indexation dans le cas de très grandes mailles.

4) Photométrie des clichés.

Sur les diagrammes en chambre de GUINIER les raies sont fines et contrastées. Elles se prêtent bien aux déterminations de densité photographique. On utilise un microdensitomètre HUET équipé d'une cellule à couche d'arrêt et d'un galvanomètre.

La déviation du galvanomètre, proportionnelle(*) à l'intensité i du faisceau lumineux transmis par le film, est notée en échelle logarithmique. On construit les courbes $-\log_{10} i = f(k\theta)$, $k\theta$ étant l'abscisse d'un point du film. Les pointés sont effectués tous les 0,05mm et pour chaque raie on explore largement le voile du film de part et d'autre de la raie. Le fond continu situé au-dessous d'un pic est obtenu par extrapolation graphique. L'intensité brute I_0 d'une raie se définit alors, dans une échelle arbitraire, comme l'aire de la courbe au-dessus du fond continu.

Pour photométrer les raies fortes qui "saturent" le premier film (loi du noircissement en défaut) on met encore à profit la technique des films superposés : l'intensité observée d'une raie sur le deuxième film, par exemple, est divisée par le coefficient d'absorption α du premier film. La valeur de α dépend de l'angle de Bragge θ ; si α est l'angle aigu du rayonnement incident avec le plan de l'échantillon, on montre facilement que $\alpha = \frac{\alpha_0}{\sin(2\theta + \alpha)}$, α_0 étant le coefficient d'absorption pour un rayonnement normal au film.

5) - Corrections d'intensité.

Les intensités mesurées I_0 sont de la forme :

$$I_0(h) \sim F_0^2(h) \cdot p(h) \cdot \delta(\theta) \cdot A(\theta) \cdot Lp(\theta) \cdot D(\theta)$$

Ici et dans ce qui suit, le symbole simplifié de la forme $I_0(h)$ équivaut à $I_0(h \ k \ l)$. Le facteur de multiplicité p dépend des indices $h \ k \ l$. Il est connu avec le réseau de translation et le groupe spatial. Les autres termes dépendent de θ . Ce sont :

(*) Cette linéarité est assez grossière. En outre, on observe une certaine "dérive" de la cellule au cours du temps. Ce dernier inconvénient demeure limité si l'on irradie la cellule pendant une heure avant de commencer les pointés.

δ , qui rend compte de la distance variable échantillon-film,
A, facteur de transmission,
 L_p , facteur de Lorentz-polarisation,
D, facteur de Debye-Waller.

a) - Influence de la distance échantillon-film

La portion de l'anneau de Bragg interceptée par le film est inversement proportionnelle à cette distance. On calcule facilement le terme correctif proportionnel à $\delta(\theta) = \sin(2\theta + \alpha)$, α étant l'angle aigu du faisceau incident avec le plan de l'échantillon.

b) - Facteur de transmission $A(\theta)$ de l'échantillon.

La plaquette présente une surface S, une épaisseur a, un coefficient d'absorption linéaire μ . Soit i l'intensité diffractée par unité de volume et pour un faisceau incident d'énergie donnée. En l'absence d'absorption, un élément de volume Sdx situé à la profondeur x (fig. 7) donnerait, sous l'angle 2θ , une énergie diffractée Si dx. En fait, celle-ci est diminuée à la fois par l'absorption du faisceau incident pendant le trajet $AB = \frac{x}{\sin \alpha}$ et du faisceau diffracté pendant le trajet

$$BC = \frac{a-x}{\cos \beta} = \frac{a-x}{\sin(2\theta + \alpha)}$$

La contribution effective du volume élémentaire S dx est donc :

$$dI = S i dx \cdot \exp \frac{-\mu x}{\sin \alpha} \cdot \exp -\mu \frac{a-x}{\sin(2\theta + \alpha)}$$

Une intégration étendue à tout le volume de la plaquette conduit à un facteur de transmission proportionnel à :

$$A = \frac{\exp \frac{-\mu a}{\sin \alpha} - \exp \frac{-\mu a}{\sin(2\theta + \alpha)}}{-\mu a \left[\frac{1}{\sin \alpha} - \frac{1}{\sin(2\theta + \alpha)} \right]}$$

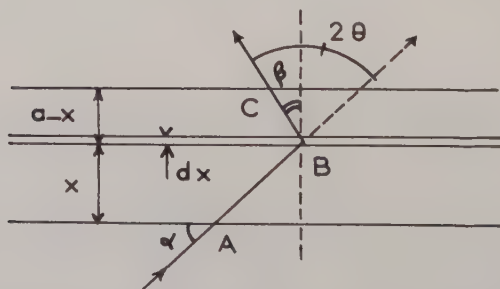


Fig. 7 - Trajet ABC d'un rayon diffracté en un point B de l'échantillon, dans la chambre de GUINIER.

On néglige l'absorption par le support de collodion et on calcule facilement le coefficient d'absorption massique $\frac{\mu}{\rho}$ d'un composé. La masse spécifique ρ d'une poudre diluée dans le collodion est difficile à mesurer ; par contre, on peut connaître la masse par cm^2 , $m = \rho a$. D'où $m \cdot \frac{\mu}{\rho} = \mu a$. L'angle α est mesuré au rapporteur à $\frac{1}{2}^\circ$ près. Il est commode de construire, point par point, la courbe $A(\theta)$. Elle passe par un maximum pour $\frac{dA}{d\theta} = 0$, c'est-à-dire $\cos(2\theta + \alpha) = 0$, soit $2\theta = \frac{\pi}{2} - \alpha$.

c) - Facteur de Lorentz-polarisation

Tous les facteurs géométriques peuvent être englobés dans un facteur de Lorentz-polarisation qui, à un facteur constant près, s'écrit (23) :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\alpha' \cdot \cos^2 2\theta}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta}$$

α' est l'angle de Bragg de la réflexion par la lame de quartz du monochromateur, taillée suivant les plans 1011 ($d = 3,3429 \text{ \AA}$). Pour la radiation du chrome ($\lambda K\alpha = 2,2909 \text{ \AA}$), on calcule un angle $\alpha' = 20^\circ 02' 18''$; d'où $\cos^2 2\alpha' = 0,58552$.

d) - Facteur de Debye-Waller.

L'agitation thermique des atomes diminue l'intensité diffractée dans un rapport de la forme $\exp(-2W)$, W étant proportionnel à $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ et au carré ΔX^2 du déplacement moyen d'un atome autour de sa position idéale. Ainsi, l'effet de l'agitation thermique sur l'intensité diffractée est surtout sensible aux grands angles. Dans les diagrammes par transmission, θ ne dépasse pas 40° et, en pratique, nous négligeons ce facteur de température.

III - DIFFRACTION DES NEUTRONS

1) - Rappels théoriques (31).

La diffraction des neutrons exige un équipement très important, aussi réserve-t-on cette technique aux seuls problèmes qui ne peuvent être résolus par les méthodes plus abordables de diffraction X.

Si les neutrons ne font pas alors double emploi, c'est pour des raisons fondamentales que nous rappellerons brièvement.

a) - Diffusion nucléaire.

Dans la diffraction des neutrons, le processus élémentaire est d'abord la diffusion nucléaire. Le noyau est un diffuseur isotrope : l'amplitude de diffusion cohérente b , qui caractérise l'onde diffusée par le noyau est indépendante de θ .

Lorsqu'un noyau atomique est baigné par un faisceau de neutrons de vitesse v et de densité n , le flux de neutrons diffusés vaut $4\pi b^2 \cdot nv$. Le terme b possède la dimension d'une longueur.

La "section efficace de diffusion cohérente", $\mathfrak{S} = 4\pi b^2$, possède la dimension d'une surface. Elle est du même ordre de grandeur que la section du noyau atomique. On l'exprime en barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

On définit également une section efficace de diffusion nucléaire totale : $\sigma = \mathfrak{S} + s$; le terme s rend compte d'une diffusion nucléaire incohérente.

La diffusion nucléaire cohérente présente un grand intérêt pratique. En effet, les amplitudes de diffusion cohérente des atomes se distribuent, en fonction du numéro atomique Z , tout à fait différemment du facteur de diffusion aux rayons X. Deux atomes de numéros atomiques voisins peuvent ainsi avoir des sections efficaces très différentes et des atomes légers (comme H ou D) des valeurs de $\mathfrak{S}$ relativement importantes.

Il est alors possible, par exemple, de localiser le deutérium dans un cristal ou de reconnaître les positions relatives de deux atomes voisins dans le tableau périodique ; les rayons X, en général, sont impuissants à résoudre ce genre de problèmes.

b) - Diffusion magnétique

Le neutron possède un moment magnétique dont l'interaction avec le moment magnétique d'un atome produit une diffusion cohérente supplémentaire. Lorsque les spins sont ordonnés cette diffusion magnétique donne lieu soit à de nouvelles raies de diffraction, soit à des variations d'intensité. On peut ainsi déterminer l'ordre magnétique qui se superpose à l'ordre chimique au-dessous des températures de Curie-Néel.

Le "facteur de forme magnétique" f est une fonction rapidement décroissante de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$; mais les raies magnétiques importantes se situent aux petits θ et leurs intensités sont souvent comparables à celles des raies nucléaires.

L'étude quantitative du phénomène est complexe.

Lorsque les spins sont ordonnés, on doit attribuer à chaque atome magnétique une section efficace différentielle supplémentaire $d\sigma_m = p^2 q^2 \cdot d\Omega$.

Le terme p , "amplitude de diffusion magnétique" de l'atome, est proportionnel au facteur de forme f : il représente la contrepartie magnétique de l'amplitude de diffusion nucléaire b .

Le vecteur $\vec{q}$ est défini par la relation $\vec{q} = \vec{\epsilon} \wedge (\vec{\epsilon} \wedge \vec{K})$; $\vec{K}$ est le vecteur unitaire dans la direction du moment magnétique de l'atome et $\vec{\epsilon}$ le "vecteur diffusion", vecteur unitaire dans la direction perpendiculaire aux plans réflecteurs.

c) - Diffusion cohérente totale

Dans le cas, auquel nous nous limitons, d'un faisceau de neutrons non polarisés, il y a incohérence entre la diffusion nucléaire et la diffusion magnétique et les intensités sont additives. La section efficace différentielle résultante est alors :

$$d\sigma = (b^2 + p^2 q^2) d\Omega$$

En pratique, on rend compte de l'intensité observée d'une raie à l'aide de deux facteurs de structure :

$$F_{nuc l.} = \sum_j b \exp 2 \pi i (h x_j + k y_j + l z_j)$$

$$F_{mag n.} = \sum_j p \exp 2 \pi i (h x_j + k y_j + l z_j)$$

x_j, y_j, z_j sont les coordonnées de chaque atome dans les axes cristallo-graphiques.

Le facteur de structure résultant F , est défini par son carré, propor-tionnel à l'intensité observée :

$$F^2 = F_{nuc l.}^2 + q^2 F_{mag n.}^2$$

On peut écrire :

$$q^2 = 1 - (\vec{\epsilon} \cdot \vec{K})^2 = \sin^2 \alpha,$$

α étant l'angle entre le moment magnétique et le vecteur diffusion. (*)

Lorsque les moments magnétiques sont parallèles aux plans (hkl), $\alpha = \frac{\pi}{2}$ et $q^2 = 1$; s'ils sont perpendiculaires aux plans (hkl), $\alpha = 0$ et $q^2 = 0$. Pour une orientation quelconque des moments d'un domaine par rapport aux axes cristallographiques, on trouve $q^2 = \frac{2}{3}$.

Enfin, les calculs d'intensité font intervenir des termes correctifs : le facteur de Debye-Waller se définit comme pour les rayons X ; le facteur de Lorentz, dans le cas des neutrons, est proportionnel à $\frac{1}{\sin \theta \cdot \sin 2 \theta}$.

d) - Applications structurales

Quel que soit le problème, on utilise d'abord au maximum les données de diffraction X.

Les neutrons n'interviennent qu'à titre complémentaire. S'il s'agit de localiser des atomes de numéros atomiques voisins les calculs sont analogues à ceux de la diffraction X.

L'étude de l'ordre des spins fait intervenir un calcul matriciel développé par BERTAUT [(33) à (37)]. Il s'agit avant tout de relier les positions des raies magnétiques et d'éventuelles règles d'extinction à un "vecteur de propa-gation" $\vec{k}$, caractéristique de l'ordre des spins. Ce vecteur de propagation, ou vecteur d'onde, a une double signification :

α) - Dans les plans perpendiculaires à $\vec{k}$, tous les moments magnétiques des atomes appartenant à un même réseau de Bravais sont "en phase", c'est-à-dire parallèles.

β) - Le vecteur de propagation spécifie la grandeur de la maille magné-tique. Si $\vec{k}$ est un vecteur nul ou entier de l'espace réciproque, on montre que la maille magnétique s'identifie avec la maille chimique. La multiplicité éven-tuelle de la maille magnétique par rapport à la maille chimique s'exprime par les valeurs fractionnaires des coordonnées de $\vec{k}$. Si ces coordonnées sont par exemple $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$, la maille doit être doublée selon $\vec{a}$ et selon $\vec{c}$ et les

(*) Dans les arrangements non colinéaires de spins, on calcule le facteur $\mathcal{S} = qF$ par une sommation étendue à tous les atomes magnétiques de la maille (32).

plans (10 $\bar{1}$) sont "en phase". Si les composantes de $\vec{k}$ sont irrationnelles, on a à faire à des spirales et la maille magnétique n'est pas commensurable avec la maille chimique.

Enfin l'établissement de la structure magnétique complète utilise des confrontations d'intensité. On est souvent aidé par les études de susceptibilité qui renseignent sur la nature des interactions d'échange (cf paragraphe IV).

2) - Dispositif expérimental.

La source de neutrons thermiques est la pile MELUSINE du Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE. Le goniomètre, construit dans les ateliers du Centre, représente une masse importante. Il reste très précis puisque le pointé des angles θ est réalisé à moins de 30'' près, malgré les 800 kg du compteur à BF_3 entouré de ses écrans de protection. Le monochromateur est un bloc de cuivre monocristallin taillé parallèlement à la famille de plans (200). Le maximum de la bande spectrale isolée se situe sensiblement à $\lambda = 1,198 \text{ \AA}$.

Le système d'enregistrement pas à pas est entièrement automatique. Les intensités diffractées, chiffrées en nombre d'impulsions, sont relevées tous les 1/20 de degré θ et imprimées sur bande de papier. On opère "à précompte", à l'aide d'un ensemble monitorisé : le compteur "moniteur" intercepte une partie du faisceau direct et compte toujours en chaque point le même nombre de coups (de l'ordre de 10^5). On enregistre en fait un rapport entre le nombre de neutrons diffractés et le nombre de neutrons incidents. L'erreur statistique de comptage est ainsi constante.

La porte-échantillon est un cylindre de vanadium, métal qui ne produit pratiquement pas de raies parasites, de 6 cm de haut et de 2 cm de diamètre. Un cryostat permet de placer l'échantillon dans un bain d'azote liquide (77°K) ou d'hélium liquide (4,2°K). On atteint des températures encore plus basses par évaporation d'hélium. De tels dispositifs impliquent la résolution de problèmes technologiques ardues. L'enceinte peut donner des raies parasites et l'azote des halos intenses. On limite ces inconvénients par une adaptation convenable du porte-échantillon et du cryostat. Celui-ci est constitué par un double Dewar. La première enveloppe renferme l'hélium et l'échantillon ; viennent ensuite une enceinte vide, l'enveloppe d'azote et une dernière enceinte vide.

3) - Dépouillement des spectres.

Le résultat du comptage point par point est reproduit graphiquement : on porte en abscisse l'angle θ et en ordonnée le nombre de coups comptés.

Pour évaluer l'intensité d'une raie, on additionne le nombre de coups comptés pour tous les points qui définissent la raie, de 6' en 6'. Du total, on retranche le nombre de coups dûs au fond continu ; ce dernier est obtenu par extrapolation graphique, relativement aisée, malgré les fluctuations statistiques de comptage, si l'on prend soin de faire la moyenne des coups comptés tous les quatre points. Les intensités des raies sont ainsi exprimées dans une échelle bien déterminée.

IV - ETUDE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

1) - Rappels théoriques.

Les propriétés magnétiques des solides dépendent des interactions entre les moments des atomes(*). Il en résulte certaines corrélations structurales.

a) - Les forces d'échange magnétiques, relativement faibles vis-à-vis des forces de valence suffisent quelquefois à déformer le réseau suivant leur propre symétrie (38). Ainsi, en abaissant la température au-dessous du point de Curie-Néel, on peut observer une diminution de la symétrie du réseau parallèlement aux autres critères de la transition : apparition de l'aimantation spontanée dans les matériaux ferro-et ferrimagnétiques, et anomalies de chaleur spécifique et de coefficient de dilatation dans tous les cas.

b) - Au-dessus du point de transition, la variation de susceptibilité en fonction de la température dépend étroitement des types d'ordres magnétiques en puissance ; son étude éclaire et complète les informations structurales directes obtenues par diffraction des neutrons.

La loi de Curie $\chi = \frac{C}{T}$ est valable dans l'état paramagnétique parfait ; C est la constante de Curie.

Dans une substance ferromagnétique, la susceptibilité, au-dessus de la température de Curie T_c , obéit à la loi de Curie-Weiss. $\chi = \frac{C}{T - \theta}$. La constante θ , température de Curie paramagnétique, est très voisine de la température de Curie ferromagnétique T_c . Dans une substance antiferromagnétique proprement dite, la loi devient $\chi = \frac{C}{T + \theta}$; θ est la température de Curie asymptotique. La susceptibilité passe par un maximum à la température de Néel T_N . Elle décroît rapidement au-dessous de T_N . (**)

Dans les études expérimentales, il est avantageux de représenter $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T. On voit immédiatement si l'on a affaire à des interactions positives ou négatives en extrapolant la partie rectiligne (région paramagnétique) de cette courbe : l'axe des T est coupé dans sa région positive (en $T = \theta$) dans le premier cas et dans sa région négative dans le second. Enfin la droite passe par l'origine dans le cas d'un état paramagnétique parfait (fig. 8).

2) - Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, à Grenoble, sous la direction de Monsieur PAUTHENET.

(*) L'énergie potentielle d'interaction magnétique est de la forme $W_{AB} = - 2 J_{AB} \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B$; $\vec{S}_A$ et $\vec{S}_B$ sont les "vecteurs" spin ; J est "l'intégrale d'échange" : elle est positive dans un matériau ferromagnétique (vecteurs spin alignés dans la même direction à l'intérieur d'un domaine), négative dans un matériau antiferromagnétique (orientation des spins donnant un moment résultant nul). Dans le cas particulier de l'antiferromagnétisme non compensé, ou ferrimagnétisme (39), on a un moment résultant non nul, malgré la configuration "antiparallèle" des spins en raison de la non-équivalence des ions A et B : $|\vec{S}_A| \neq |\vec{S}_B|$. Enfin, $J = 0$ dans l'état paramagnétique. Tous les états ordonnés cèdent la place à l'état paramagnétique au-dessus des températures de Curie-Néel.

(**) Dans le cas particulier du ferrimagnétisme, la loi est de la forme : $\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta}{C} - \frac{\sigma}{T - T'}$, σ et T' , comme θ et C sont des constantes.

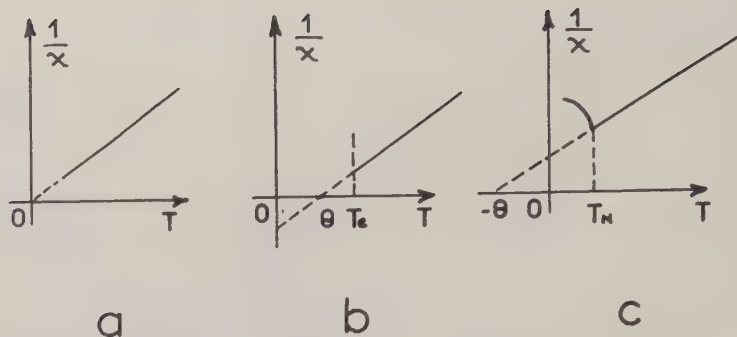


Fig. 8 - Types de courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ pour les substances : (a) paramagnétiques ; (b) ferromagnétiques ; (c) antiferromagnétiques.

Entre la température de l'hélium liquide ($4,2^{\circ}\text{K}$) et l'ambiante, la susceptibilité est mesurée par une méthode d'extraction (40).

Aux températures élevées (jusqu'à 1000°K), on utilise une balance de Cotton modifiée. Dans ce montage, dû à Monsieur ALEONARD, on mesure un courant qui compense la force magnétique. La grande sensibilité provient en particulier du mode de suspension de l'équipage mobile.

Ces deux dispositifs, très sensibles, permettent de suivre la variation de χ avec le maximum de précision.

V - ETUDE DE LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE

1) Dispositif expérimental.

On mesure la conductibilité électrique σ sous vide, en fonction de la température, sur des échantillons en poudre. Le produit, finement broyé est comprimé sous 4.000 bars(*) en une pastille de 12 mm de diamètre et de 2 à 3 mm d'épaisseur.

Un groupe de pompage maintient un vide de 10^{-2} pascal dans une cellule de mesure décrite par M. MURAT et C. EYRAUD (41). La pastille est serrée entre deux disques de platine. Un four à résistance entoure la paroi de silice de la cellule. On effectue une montée linéaire de température de $200^{\circ}/\text{heure}$ jusqu'à 650°C . Après un palier de 30 minutes, on laisse le produit revenir à la température ambiante en 6 heures. Au cours de ce cycle, on mesure la conductibilité électrique en courant alternatif (50 périodes) et sous une différence de potentiel de 1 volt, à l'aide d'un pont d'impédance (Pont METRIX, type 626 B). On décrit ensuite au moins un deuxième cycle de température dans les mêmes conditions.

2) - Interprétation.

On trace les courbes $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, T étant la température absolue.

(*) Sur certains échantillons, des pressions plus faibles (1000 à 2000 bars) assurent une meilleure cohésion de la pastille.

Dans un composé à caractère métallique, la conductibilité électrique varie peu avec la température. Elle diminue légèrement quand la température augmente. Dans un semiconducteur, σ augmente avec la température. Le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction demande une énergie E bien déterminée pour un composé donné. Cette énergie est atteinte, par agitation thermique, pour un nombre d'électrons d'autant plus grand que la température est plus élevée.

Aux températures élevées, la conductibilité intrinsèque est de la forme $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$, k étant la constante de Boltzmann. La courbe $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $-\frac{E}{2k}$.

Les valeurs observées de σ sur des poudres comprimées ne peuvent prétendre à une signification absolue car elles dépendent étroitement de la porosité de la pastille. La correction que l'on doit apporter n'est pas simple.

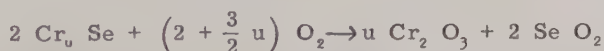
Dans une étude de la conductibilité électrique d'oxydes mixtes, HEIKES et JOHNSTON (42) utilisent des échantillons comprimés dont la densité d_1 est de 70 à 80% de sa valeur théorique. Lorsqu'ils diminuent le taux de compression de façon à réduire la densité à $d_2 = d_1 \times \frac{2}{3}$, la valeur observée de σ est divisée sensiblement par 2.

Par contre, en ce qui concerne l'énergie d'activation, les mêmes auteurs montrent -et nous l'admettrons dans notre étude- que les valeurs mesurées de E ne sont pas sensiblement affectées par l'évolution des facteurs qui caractérisent la polycristallinité.

VI - TECHNIQUE ANNEXES

1) - Analyse chimique

Nos essais d'analyse chimique s'appliquent aux sélénures de chrome. Nous dosons Cr à l'état de Cr_2O_3 grâce à un grillage oxydant effectué vers 850-900°C dans un four à résistance :



Le sélénure est placé dans une nacelle de silice dégazée par chauffage préalable. La réaction, portant sur 100 mg environ de produit est complète au bout de 6 à 8 heures. Tout le sélénium se dégage à l'état de SeO_2 et l'on pèse Cr_2O_3 formé.

Un échantillon de Cr_3Se_4 ($u = 0,750$), préparé en quantité importante (plus de 100 g), avec le maximum de soin, et dont la composition était ainsi prévue avec précision, a servi de test à cette méthode. Quatre essais ont donné $u = 0,750$, les écarts ne dépassant pas 0,3%. Cette bonne concordance, non seulement prouve la validité de notre analyse mais encore montre que la synthèse à partir des éléments permet, moyennant certaines précautions, de connaître a priori la composition du produit formé. On peut donc se dispenser d'une analyse chimique systématique que nous réservons, à titre de vérification, à quelques composés types.

La réaction est encore satisfaisante pour des compositions voisines de Cr_2Se_3 (*). Elle devient plus délicate avec Cr_7Se_8 et surtout avec $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$ dont l'oxydation complète est difficile. D'ailleurs, pour cette dernière phase, la présence éventuelle, observable aux rayons X, de chrome libre rend l'analyse élémentaire inopérante. Le grillage oxydant, enfin, est impossible à réaliser avec les tellurures.

La connaissance a priori de la composition, grâce à la réaction de synthèse directe des éléments, prend alors toute son importance. Les précautions strictes à observer portent sur la pureté des produits de départ, la précision des pesées et la protection éventuelle des ampoules contre l'attaque chimique. On pourrait craindre des pertes de sélénium, au cours de la préparation de certaines ampoules, pendant le pompage, car il apparaît à la longue un dépôt rosé sur les canalisations de verre du circuit. En fait, une étude thermogravimétrique a montré que la masse de sélénium que l'on pouvait perdre ainsi à température ordinaire est absolument négligeable.

2) - Thermogravimétrie.

Une étude de perte de poids à la thermo-balance UGINE-EYRAUD (44) nous a permis de préciser la stabilité de certaines phases formées. La décomposition est effectuée sous vide et porte sur 100 mg environ de produit disposé dans une nacelle de silice. Les variations de poids au cours du chauffage sont suivies avec précision sur un enregistreur potentiométrique.

VII - DETERMINATION DES STRUCTURES.

La parenté de tous les composés obtenus avec le type B8 sert de guide au cours des différentes étapes de l'étude structurale dont nous résumerons quelques aspects remarquables.

1) - Détermination de la maille.

La maille hexagonale de la base B8 est facile à identifier ; nous notons ses paramètres a' et c' .

On observe rarement la structure type (cf. Chapitre 1) : l'ordre des lacunes est associé le plus souvent à une déformation du réseau.

Dans un premier stade, on détermine la nature de la déformation et la maille vraie, multiple de la maille B8.

Sur les diagrammes en chambre de GUINIER, la filiation des raies, à partir du type B8 pur, est assez flagrante dans la mesure où la déformation reste faible. L'indexation des raies de surstructure nécessite le choix d'une maille agrandie que l'on détermine par tâtonnement. La difficulté augmente avec la grandeur de la maille vraie. On conduit les calculs en confrontant les $\sin^2\theta$ observés aux $\sin^2\theta$ calculés dans différentes hypothèses.

Avec les tellurures de chrome, le problème se simplifie quand on dispose de monocristaux.

(*) En 1880, Moissan (43) notait déjà que ce sesquiséléniure de chrome "se grille avec la plus grande facilité en laissant un sesquioxyde de chrome d'une très belle couleur verte".

2) - Détermination de l'ordre lacunaire dans la maille.

Dans un deuxième stade, à l'aide des seules raies de surstructure, on détermine l'ordre des lacunes de cations. En vertu du principe de Babinet (4) tout se passe comme si les raies de surstructure étaient dues uniquement aux atomes métalliques situés à l'endroit des lacunes. En cataloguant les raies de surstructure, on se ramène à un problème à une seule espèce d'atomes.

3) - Raffinement des positions atomiques.

Dans un dernier stade, et pour certains composés types, on évalue les déplacements atomiques par rapport aux positions idéales de la structure B8, de façon à obtenir le meilleur accord avec toutes les intensités observées.

Ce raffinement, conduit par la méthode des moindres carrés (25), est basé sur la confrontation des facteurs de structures observés (F_o) et des facteurs de structures calculés (F_c) dans une hypothèse approchée.

On définit le "facteur de confiance" R par la relation :
$$R = \frac{\sum | | F_o | - | F_c | |}{\sum | F_o |}$$

Les calculs sont très longs. Nous les avons effectués néanmoins par des moyens ordinaires. L'ordinateur électronique est intervenu à titre de vérification pour la structure de Cr_3Se_4 . La programmation et les calculs ont été conduits alors au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, par Monsieur BASSI, à l'aide d'une machine BULL "gamma 60".

CHAPITRE 3

ETUDE AUX RAYONS X DU SYSTÈME CHROME-SÉLÉNIUM

I - HISTORIQUE

1) - Dès 1880, MOISSAN (43) prépare les séléniures Cr_2Se_3 et CrSe par action de l'hydrogène sélénié sur Cr_2Cl_3 pour le premier et sur CrCl pour le second. Il obtient aussi CrSe en réduisant Cr_2Se_3 par l'hydrogène.

2) - En 1927, de JONG et WILLEMS (45) assignent à CrSe une structure B8 de paramètres $a = 3,60 \text{ \AA}$ et $c = 5,81 \text{ \AA}$.

3) - En 1938, HARALDSEN et MEHMED (46) publient une étude systématique des composés chrome-sélénium. Ils mettent en évidence, par la méthode Debye-Scherrer, les trois phases suivantes :

- une phase α , du type B8, pour 50 à 53,5 atomes % de Se environ.
- une phase β , monoclinique, entre 54,5 et 57 à 58 atomes % de Se.
- une phase γ , du type B8, présumée lacunaire en Cr, pour 59 à 60 atomes % de Se.

Les paramètres des mailles monocliniques (phase β) et des mailles hexagonales (phases α et γ) sont liés par les relations :

$$a_{\text{hex}} \sim b_{\text{monocl.}} ; c_{\text{hex}} \sim c_{\text{monocl.}} ; a\sqrt{3}_{\text{hex}} \sim a_{\text{monocl.}}$$

Les rapports des axes sont : $\frac{c}{a} = 1,63$ pour CrSe et $\frac{c}{a} = 1,60$ pour Cr_2Se_3 .

Enfin, d'après les mesures magnétiques de ces auteurs, il faut admettre une prédominance d'ions Cr^{2+} dans la phase α , d'ions Cr^{3+} dans la phase γ , tandis que dans la phase intermédiaire β on aurait à la fois Cr^{2+} et Cr^{3+} .

Ces résultats laissent prévoir des structures lacunaires en chrome dans le système Cr-Se.

4) - L'étude plus approfondie que nous avons entreprise s'imposait par ailleurs après les travaux de JELLINEK (7) qui, en 1957, décrit dans le système chrome-soufre les six phases suivantes à structures lacunaires ordonnées

Cr_{1-x}S	monoclinique ($x \sim 0,03$)
Cr_7S_8	trigonal
Cr_5S_6	trigonal
Cr_3S_4	monoclinique
Cr_2S_3	trigonal
Cr_2S_3	rhomboédrique

5) - Une étude magnétique de monocristaux permet récemment à TSUBOKAWA (47) de mettre en évidence le caractère antiferromagnétique de CrSe, la température de Néel étant située vers 300°K.

6) - Au cours de notre travail, nous avons eu connaissance également d'une étude par diffraction neutronique de CORLISS et al. (32) sur la structure magnétique de CrSe. Aux températures de l'azote liquide (77°K) comme de l'hélium liquide (4,2°K), le diagramme de CrSe présente des raies de surstructure magnétique qui s'interprètent dans l'hypothèse d'une maille hexagonale, triple de la maille B8 et de paramètres $a\sqrt{3}$ et c' (fig. 9).

Pour expliquer les intensités observées des raies, ces auteurs font appel à un arrangement non colinéaire des spins (configuration "en parapluie").

II - COMPOSES ETUDIES

Nous avons entrepris de préparer Cr_2Se_3 , CrSe et toute une série de composés intermédiaires Cr_uSe .

Les deux traitements thermiques vers 1100°C, avec broyage intermédiaire, se terminent par un refroidissement très lent (12,5°/h).

Dans ces conditions, les réactions de synthèse sont complètes lorsque $0,67 \leq u \leq 0,96-0,98$. Avec des mélanges de départ plus riches en chrome, on recueille un excès de chrome ; à la limite riche en sélénium, la réaction, nous le verrons, est complexe. Dans le domaine indiqué, nous avons mis en évidence 4 phases distinctes que nous désignons par leur composition type. Ce sont :

Cr_2Se_3 , Cr_3Se_4 , Cr_7Se_8 et Cr_{1-x}Se .

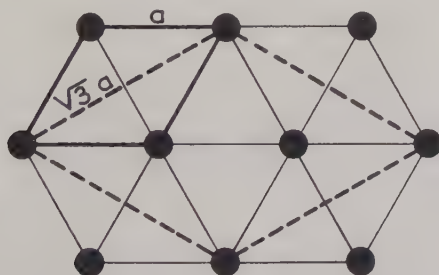


Fig. 9 - Plan (00,1) de chrome dans "CrSe", d'après CORLISS et al. (32). En trait gras: maille B8 ; en pointillé : maille magnétique.

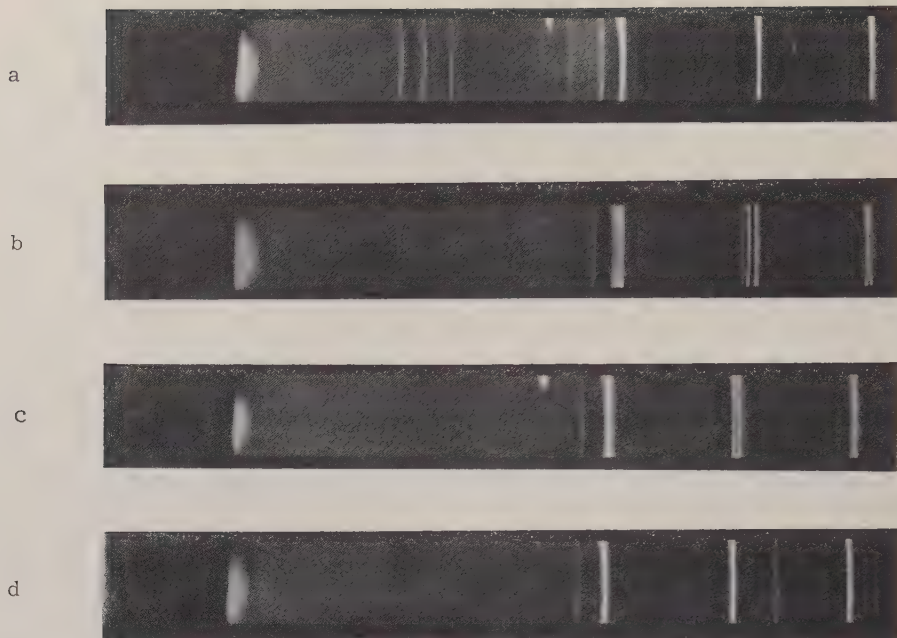


Fig. 10 - Composés types du système chrome-sélénium : diagrammes en chambre de GUINIER ; $\lambda = \text{CrK}\alpha$. (a) Cr_2Se_3 rhomboédrique ; (b) Cr_3Se_4 ; (c) Cr_7Se_8 ; (d) Cr_{1-x}Se .

Avant de décrire les domaines d'homogénéité, les domaines intermédiaires biphasés ainsi que les composés obtenus dans d'autres conditions thermiques (trempe par exemple), nous étudierons en détail ces structures types.

Les produits obtenus sont des poudres grises, d'aspect métallique. On isole bien quelques cristaux, mais leur taille ne dépasse guère 0,1 mm et seules les techniques de poudre sont utilisables. Grâce à la chambre de GUINIER, néanmoins, nous déterminerons non seulement les mailles mais encore des structures complètes.

Les diagrammes de ces 4 composés sont reproduits sur la figure 10.

III - STRUCTURE DE Cr_2Se_3

Nous étudions ici le composé obtenu par réaction des éléments dans le rapport atomique exact $\text{Cr/Se} = 2/3$, et par refroidissement lent à l'issue des traitements thermiques.

1) - Mailles

Le tableau 1 donne la suite des raies d'un diagramme réalisé en chambre de GUINIER avec la radiation $\text{CrK}\alpha$ (fig. 10a). On indexe ces raies à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres approchés $a = a' \sqrt{3} = 6,25 \text{ \AA}$; $c = 3c' = 17,31 \text{ \AA}$.

TABLEAU 1

Cr_2Se_3 rhomboédrique : diagramme en chambre de GUINIER(*)
 $\text{CrK}\alpha$: $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$.

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k.l (maille hexagonale)	h' k'. l' B8 (a', c')
	obs.	cal.		
m	0393	0394	00.3	00.1
m	0490	0492	10.1	
m	0621	0624	01.2	
f	1149	1149	10.4	
f+	1345	1345	11.0	10.0
f-	1544	1543	01.5	
m	1579	1577	00.6	00.2
tF	1739	1739	11.3	10.1
f	1840	1837	02.1	
tf	1969	1969	20.2	
f+	2494	2494	02.4	
tf	2594	2595	10.7	
tF	2922	2922	11.6	10.2
f+	3180	3183	21.1	
f	3311	3314	12.2	
tf-	3544	3548	00.9	00.3
f	3838	3840	21.4	
tF	4032	4036	03.0	11.0

Maille hexagonale : $10^4 \sin^2 \theta = 448,4 (h^2 + hk + k^2) + 43,8 l^2$
 $a = a\sqrt{3}$; $c = 3c'$ Règle observée : $-h + k + l = 3n$

Les indices h k,l vérifient en outre la relation, $-h + k + l = 3n$, des réseaux rhomboédriques décrits en axes hexagonaux.

Les paramètres de la pseudo-maille B8 de Cr_2Se_3 sont $a' = 3,61 \text{ \AA}$; $c' = 5,77 \text{ \AA}$. Ceux(**) de " CrSe " que l'on trouve dans la littérature (46) sont : $a' = 3,69 \text{ \AA}$; $c' = 6,03 \text{ \AA}$.

(*) On n'a pas indiqué 3 raies faibles dues à la radiation harmonique $\lambda/2$ réfléchi par les plans (11.3), (11.6) et (03.0)

(**) Nous en vérifierons l'ordre de grandeur par la suite.

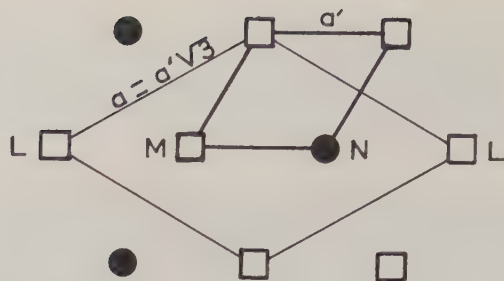


Fig. 11 - Cr_2Se_3 rhomboédrique : plan lacunaire en Cr. Coupe, par ce plan, de la pseudo-maille B8 (trait gras) et de la maille hexagonale vraie (trait fin).

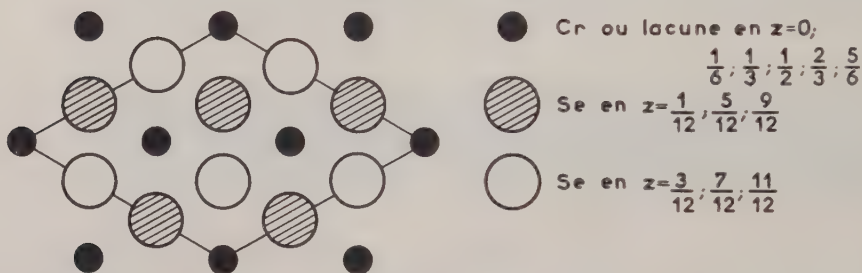


Fig. 12 - Projection sur un plan (00, 1) des positions atomiques approchées de Cr_2Se_3 .

La pseudo-maille B8 de Cr_2Se_3 accuse donc une diminution très sensible de volume par rapport à "CrSe" : il s'agit bien d'une structure lacunaire. Les raies, faibles pour la plupart, qui s'ajoutent aux raies de la base B8 révèlent une surstructure due à l'ordre des lacunes de chrome.

2) - Positions atomiques approchées.

L'ordre des lacunes se déduit aisément de toutes les données précédentes. L'existence et l'intensité importante ("moyenne") de la raie 00,3 - soit 00,1 en description B8 - indique une alternance dans la direction [00,1] de plans régulièrement occupés par Cr et de plans lacunaires en Cr, les Se conservant leur empilement compact de la structure de base.

Dans les plans lacunaires, 2 Cr sur 3 sont absents. L'atome de chrome restant alterne selon $\bar{c}$ dans les positions L M N (fig. 11), déterminant ainsi la périodicité $3c'$ le long de l'axe $\bar{c}$. La figure 12 situe la base de la maille hexagonale par rapport à l'empilement compact de la structure B8. Les positions approchées des Cr et des lacunes, dans les mailles hexagonale et rhomboédrique, sont représentées sur la figure 13.

Les groupes d'espace rhomboédriques (25) sont $R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$, $R3c$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}c$. Seul le groupe $R\bar{3}$ (C_{3i}^2) se prête bien à la représentation d'une telle structure.

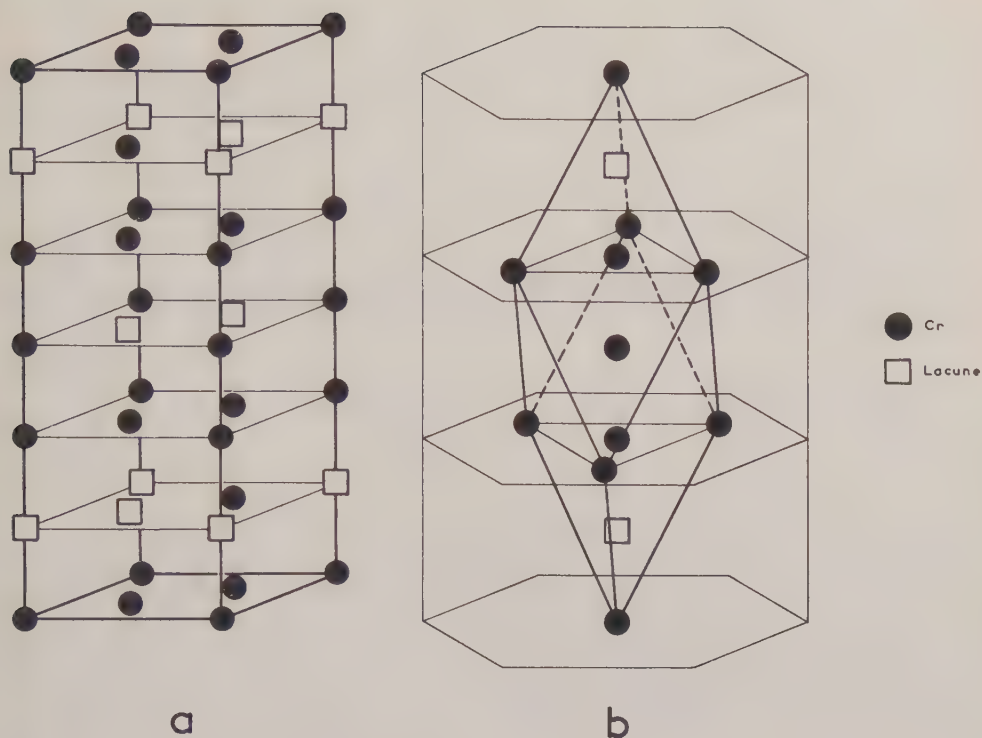


Fig. 13 - Cr_2Se_3 rhomboédrique. (a) maille hexagonale ; (b) maille rhomboédrique. Les atomes de Se, dont les plans compacts alternent avec les plans (00,1) de Cr, ne sont pas représentés.

Pour la commodité du langage et des modèles, nous considérons par la suite la lacune ($\square$) comme une entité, définie, au même titre qu'un atome, par ses coordonnées cristallographiques exactes. Nous ne perdons jamais de vue, bien entendu, que les seules coordonnées des atomes définissent la structure complète.

Les positions des atomes et les "positions" des lacunes se déduisent aisément de la confrontation des figures 12 et 13 et des données des Tables Internationales (25) sur le groupe $R\bar{3}$. Ce sont, en description hexagonale :

$$\left(0, 0, 0 ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} ; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) +$$

$$3 \text{ Cr en } 3 \text{ (a)} : 0, 0, 0$$

$$3 \text{ Cr en } 3 \text{ (b)} : 0, 0, \frac{1}{2}$$

$$6 \text{ Cr en } 6 \text{ (c)} : \pm (0,0,Z) \text{ avec } Z \sim \frac{1}{3}$$

$$6 \square \text{ en } 6 \text{ (c)} : \pm (0,0,Z) \text{ avec } Z \sim \frac{1}{6}$$

$$18 \text{ Se en } 18 \text{ (f)} : \pm (X,Y,Z ; \bar{Y},X - Y,Z ; Y - X,\bar{X},Z) \\ \text{avec } X \sim \frac{1}{3} ; Y \sim 0 ; Z \sim \frac{1}{4}$$

En description rhomboédrique, la correspondance apparaît immédiate-
pendant pour les Cr et les lacunes ; elle se déduit par le calcul pour les Se.

Dans la maille élémentaire rhomboédrique, (fig. 13b) les coordonnées
sont alors les suivantes :

$$1 \text{ Cr en } 1 \text{ (a)} : 0,0,0$$

$$1 \text{ Cr en } 1 \text{ (b)} : \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$2 \text{ Cr en } 2 \text{ (c)} : \pm (x,x,x) \text{ avec } x \sim \frac{1}{3}$$

$$2 \square \text{ en } 2 \text{ (c)} : \pm (x,x,x) \text{ avec } x \sim \frac{1}{6}$$

$$6 \text{ Se en } 6 \text{ (f)} : \pm (x,y,z ; z,x,y ; y,z,x) \\ \text{avec } x \sim \frac{7}{12} ; y \sim \frac{11}{12} ; z \sim \frac{1}{4}$$

Quelle que soit la maille adoptée on met en évidence 4 paramètres indé-
pendants pour les coordonnées des positions atomiques : certains déplacements
sont donc possibles par rapport aux positions idéales exprimées.

3) - Détermination précise des paramètres de maille.

On opère sur un composé préparé en quantité importante (environ 18 g)
et de composition exacte $\text{Cr}_{0,669}\text{Se}$. On trouve : $a = 6,2533 \pm 0,0004 \text{ \AA}$;
 $c = 17,316 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

Le rapport des axes de la base B8 est alors :

$$\frac{c'}{a'} = 1,5998 \pm 0,0005.$$

4) - Isotypie.

Cr_2Se_3 apparaît isotype de Cr_2S_3 rhomboédrique décrit par JELLINEK (7).
Les paramètres du composé $\text{Cr}_{0,67}\text{S}$ sont , d'après cet auteur :

$$a = 5,939 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 16,65 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

d'où :

$$\frac{c'}{a'} = 1,619 \pm 0,003.$$

IV - STRUCTURE DE Cr_3Se_4

Ce composé, comme le précédent, est stable à température ordinaire : la préparation comporte un refroidissement lent ($12,5^\circ/\text{heure}$) à l'issue des traitements thermiques vers 1100°C .

1) - Détermination de la maille.

Le diagramme en chambre de GUINIER (fig. 10b et tableau 2) est plus compliqué que celui de Cr_2Se_3 rhomboédrique. Les raies de la base B8 sont éclatées : la structure doit donc avoir une symétrie plus basse. Nous réalisons, en fait, l'indexation de toutes les raies à l'aide d'une maille monoclinique dont les paramètres approchés sont :

$$\begin{aligned}a(\sim a'\sqrt{3}) &= 6,32 \text{ \AA} \\b(\sim a') &= 3,62 \text{ \AA} \\c(\sim 2c') &= 11,77 \text{ \AA} \\\beta &= 91^\circ 28'\end{aligned}$$

Les indices trouvés satisfont à la condition $h + k + l = 2n$, caractéristique d'une maille centrée. Les paramètres de la base B8, $a' \# 3,62 - 3,65 \text{ \AA}$ et $c' = 5,88 \text{ \AA}$, sont plus petits que ceux de CrSe (46) ($a' = 3,69 \text{ \AA}$; $c' = 6,03 \text{ \AA}$) : il s'agit ici encore d'une structure lacunaire en chrome.

L'existence de la raie 002 (00.1 en description B8) traduit l'alternance selon $\vec{c}$ de plans "pleins" de Cr et de plans lacunaires en Cr.

Le volume de la maille est quatre fois plus grand que celui d'une maille B8 qui contient elle-même deux atomes de Se. Il y a donc 8 Se par maille centrée, soit $2 \text{ Cr}_3\text{Se}_4$ et deux lacunes ($\square$). L'arrangement des Cr et des lacunes est alors celui de la figure 14 dans laquelle les lacunes se situent aux noeuds du réseau de translation I. Outre la maille I (centrée), nous avons représenté les mailles C et A (faces C ou A centrées, respectivement). La maille C est conforme aux descriptions des Tables (25) ; la maille I reflète bien la parenté avec la structure B8.

2) - Détermination des positions atomiques approchées.

Les groupes d'espace qui peuvent se rattacher à une maille monoclinique de multiplicité 2 sont : C2 (C_2^3), Cm (C_s^3), Cc (C_s^4), C 2/m (C_{2h}^3) et C 2/c (C_{2h}^6). L'existence d'un plan de symétrie avec glissement c impliquerait la condition $l = 2n$ pour les réflexions de la forme $h0l$. Or on observe les raies $10\bar{1}$, 101 , $10\bar{3}$, 103 , 301 , $30\bar{3}$ en description I (soit 001 , 201 , $20\bar{3}$, $40\bar{3}$, 401 , 003 en description C), ce qui élimine les groupes possédant un plan c . Il ne reste alors comme possibilités que C2 , Cm et C 2/m . Nous ferons l'hypothèse d'une structure centrosymétrique : le raffinement ultérieur des positions atomiques confirmera sa validité. Nous garderons la maille centrée quasi ortho-hexagonale ; le groupe d'espace s'écrit alors I 2/m (C_{2h}^3).

Le passage de la description C des Tables à la description I adoptée conduit à l'expression suivante des positions de Wyckoff :

TABLEAU 2

Cr_3Se_4 : diagramme en chambre de GUINIER. $\text{CrK}\alpha$: $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$.

I obs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l (maille I)	h' k' l' B8 (a', c')	$h_1 k_1 l_1$ (maille C)
	obs.	cal.			
m-	0376	0379	002	00.1	$20\bar{2}$
f-	0412	0415	$10\bar{1}$		001
f	0429	0433	101		$20\bar{1}$
f	1096	1097	011		$11\bar{1}$
tf-	1158	1155	$10\bar{3}$		$20\bar{3}$
f-	1212	1209	103		$40\bar{3}$
tf	1333	1332	110	10.0	110
m	1519	1517	004	00.2	$40\bar{4}$
m	1658	1658	$20\bar{2}$	10.1	002
tF	1693	1693	$11\bar{2}$		$11\bar{2}$
tF	1728	1729	112		$31\bar{2}$
		1730	202		$40\bar{2}$
f+	1857	1856	013		$31\bar{3}$
f	2432	2431	211		$31\bar{1}$
tf-	2743	2744	105		$60\bar{5}$
m	2761	2760	$20\bar{4}$	10.2	$20\bar{4}$
F	2811	2812	$11\bar{4}$		$31\bar{4}$
F-	2883	2884	114		$51\bar{4}$
m	2906	2904	204		$60\bar{4}$
tf	3080	3081	301		$40\bar{1}$
f	3115	3117	$21\bar{3}$		$11\bar{3}$
tf-	3368	3373	015		$51\bar{5}$
f-	3732	3731	$30\bar{3}$		003
F	3966	3962	310	11.0	310
F	4012	4011	020		020

$$10^4 \sin^2 \theta = 328,8 h^2 + 1002,7 k^2 + 94,8 l^2 + 9,0 hl$$

Règle observée : $h + k + l = 2n$. Maille I : $a \sim a'\sqrt{3}$; $b \sim a'$; $c \sim 2c'$

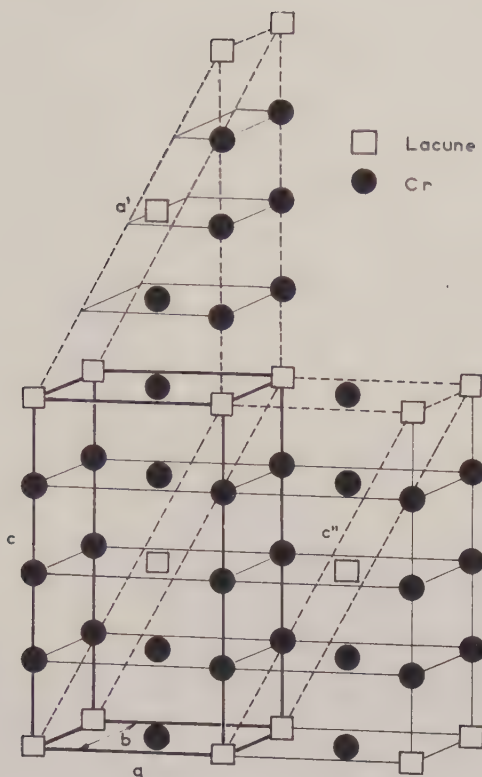


Fig. 14 - Cr_3Se_4 . Description $I2/m$ en trait plein, $C2/m$ et $A2/m$ en pointillé. Les atomes de Se, dont les plans compacts alternent avec les plans (001) de Cr, ne sont pas représentés.

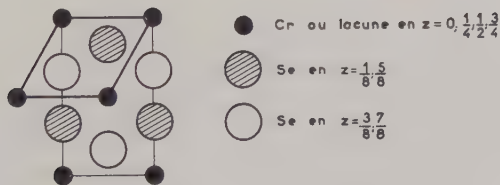


Fig. 15 - Cr_3Se_4 . Projection sur un plan (001) des positions atomiques approchées de la maille I. En trait gras : pseudo-maille B8.

$$\left(0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) +$$

8 j	1	$\pm (x, y, z ; x, \bar{y}, z)$
4 i	m	$\pm (x, 0, z)$
4 h	2	$\pm \left(0, y, \frac{1}{2}\right)$
4 g	2	$\pm (0, y, 0)$
4 f	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$
4 e	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$
2 d	2/m	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2 c	2/m	$0, 0, \frac{1}{2}$
2 b	2/m	$0, \frac{1}{2}, 0$
2 a	2/m	$-0, 0, 0$

Les positions atomiques approchées apparaissent alors sur les figures 14 et 15. Ce sont :

$$I \ 2/m \quad \left(0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) +$$

2 $\square$	en 2(a)	$0, 0, 0$
2 Cr_I	en 2(c)	$0, 0, \frac{1}{2}$
4 Cr_{II}	en 4(i)	$\pm (x0z) \quad x_1 \sim 0 \quad z_1 \sim \frac{1}{4}$
4 Se_I	en 4(i)	$\pm (x0z) \quad x_2 \sim 1/3 \quad z_2 \sim 7/8$
4 Se_{II}	en 4(i)	$\pm (x0z) \quad x_3 \sim 1/3 \quad z_3 \sim 3/8$

3) - Raffinement des positions atomiques.

Dans la description précédente, les positions atomiques dépendent de 6 paramètres. On raffine ces paramètres à l'aide de 22 raies(*) du tableau 2.

Dans une première étape, les calculs sont effectués par des moyens manuels.

On utilise les facteurs de diffusion atomiques de THOMAS et UMEDA (46), sous la forme commode de graphiques $f(\sin^2 \theta)$; on tient compte de l'état d'ionisation par une interpolation appropriée.

 (*) Sur 24 raies, 23 sont indexées de façon univoque. En outre, on laisse de côté la raie 105, très faible et trop proche de $20\bar{4}$ pour permettre une mesure précise d'intensité.

Dans le calcul des facteurs de structure, on abrège les notations en posant $f_{Cr2+} = Cr$; $f_{Se2-} = Se$. Compte tenu de la multiplicité de la maille (groupe centré), on trouve :

$$F(h) = 2 Cr \cos \pi l + 4 Cr \cos 2 \pi (hx_1 + lz_1) \\ + 4 Se \cos 2 \pi (hx_2 + lz_2) + 4 Se \cos 2 \pi (hx_3 + lz_3)$$

Les dérivées partielles sont :

$$C_j = \frac{\partial F}{\partial x_j} = - 8 \pi A_j h \sin 2 \pi (hx_j + lz_j) \\ E_j = \frac{\partial F}{\partial z_j} = - 8 \pi A_j l \sin 2 \pi (hx_j + lz_j)$$

avec

$$j = 1, 2, 3 ; A_1 = Cr ; A_2 = Se ; A_3 = Se.$$

On peut écrire alors :

$$F_o(h) = F_c(h) + \sum_{j=1}^{j=3} (C_j \Delta x_j + E_j \Delta z_j)$$

On a ainsi :

$$\Delta x_j = \frac{\sum_h C_j(h) [F_o(h) - F_c(h)]}{\sum_h C_j^2(h)} ; \Delta z_j = \frac{\sum_h E_j(h) [F_o(h) - F_c(h)]}{\sum_h E_j^2(h)}$$

On suppose au départ :

$$\begin{array}{ll} x_1 = 0 & z_1 = 1/4 \\ x_2 = 1/3 & z_2 = 7/8 \\ x_3 = 1/3 & z_3 = 3/8 \end{array}$$

Les facteurs de structure calculés avec ces paramètres sont les F_{c1} du tableau 3. La valeur calculée $R_1 = 0,18$ du facteur de confiance indique déjà que la première approximation pour les paramètres est voisine de la réalité.

Le tableau 3 contient en outre, pour les différentes raies $h k l$ du diagramme, les valeurs I_o des intensités brutes (en unité arbitraire) et ces mêmes valeurs ($I_o^{cor} = |F_o|^2$) après les corrections (cf. chapitre 2, § II, 5) ; le module, $|F_o| = \sqrt{I_o^{cor}}$, du facteur de structure ainsi obtenu est normalisé (par égalisation de $\sum F_o$ et $\sum F_c$) par rapport aux facteurs de structure F_{c1} . Après deux itérations successives, on s'arrête aux termes correctifs suivants :

$$\begin{array}{ll} \Delta x_1 = + 0,022 & \Delta z_1 = - 0,010 \\ \Delta x_2 = + 0,003 & \Delta z_2 = - 0,009 \\ \Delta x_3 = - 0,004 & \Delta z_3 = + 0,004 \end{array}$$

TABLEAU 3

 Cr_3Se_4 : raffinement des positions atomiques

h k l	I_o	$I_o^{\text{corr.}}$	$ F_o^{\text{norm.}} $	F_{1c}	F_{2c}
002	12,3	1,79	43,9	- 42,4	- 52,7
10 $\bar{1}$	4,7	0,75	30,7	- 42,2	- 29,4
101	7,4	1,24	39,45	- 42,1	- 43,7
011	5,5	1,25	39,6	- 39,6	- 42,0
10 $\bar{3}$	0,7	0,32	20,0	- 39,4	- 31,8
103	2,4	1,24	39,4	- 39,2	- 50,35
110	0,9	0,26	17,9	+ 1,2	- 10,0
004	17,25	11,16	118,3	-111	-110,0
20 $\bar{2}$	35,1	24,91	176,7	+154,65	+161,4
11 $\bar{2}$	100	36,28	213,2	-228,7	-223,8
013	8,1	3,23	63,6	- 37	- 68,7
211	4,0	2,09	51,15	- 35,4	- 50,3
20 $\bar{4}$	24,3	28,77	189,9	+204,9	+184,3
11 $\bar{4}$	43,7	26,27	181,3	+204	+206,9
114	39,0	23,98	173,3	+202,5	+189,2
204	29,2	36,24	213,1	+202	+213,7
301	1,8	2,38	54,6	- 33,7	- 53,3
21 $\bar{3}$	5,9	3,88	69,7	- 33,6	- 73,3
015	0,4	0,27	18,5	- 33,1	+ 17,4
30 $\bar{3}$	3,6	5,48	82,9	- 32	- 92,7
310	51,2	40,10	224,3	+283,2	+277,5
020	35,1	55,34	263,3	+282,8	+282,8

$$\text{Facteur de confiance } R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

Positions approchées : $R_1 = 0,18$ Positions raffinées : $R_2 = 0,09$

D'où :

$$\begin{array}{ll} x_1 = -0,022 & z_1 = 0,240 \\ x_2 = 0,336 & z_2 = 0,866 \\ x_3 = 0,329 & z_3 = 0,379 \end{array}$$

Les nouveaux facteurs de structure F_{c2} calculés avec ces paramètres conduisent à une valeur très satisfaisante du facteur de confiance : $R_p = 0,09$.

On n'a pas tenu compte du facteur de température, mais son importance est très réduite pour des raies dont l'angle θ reste inférieur à 40° . De plus, pour raffiner six paramètres, on a utilisé les intensités de 22 raies ; ces données semblent suffisantes, compte tenu de la précision des mesures et de la valeur obtenue pour le facteur de confiance. Enfin, le succès de ce calcul étaye l'hypothèse centrosymétrique.

Les résultats de ce raffinement sont sensiblement confirmés par un calcul effectué à partir des mêmes données expérimentales, à l'aide de l'ordinateur électronique. (*)

On calcule également à l'aide de l'ordinateur les distances interatomiques pour les plus proches voisins :

Cr-Cr (Å)	Se-Se (Å)		Cr-Se (Å)
2,87	3,53	3,65	2,18
3,17	3,54	3,68	2,37
	3,57	3,71	2,53
			2,57

Ainsi, le rayon atomique du sélénium est voisin de $1,77 \text{ Å}$. On trouve dans la littérature les valeurs suivantes des rayons :

Se	$r = 1,16 \text{ Å}$ (WYCKOFF)
Se ²⁻	$r = 1,91 \text{ Å}$ (GOLDSCHMIDT) ; $r = 1,98 \text{ Å}$ (PAULING) ;
	$r = 2,02 \text{ Å}$ (ZACHARIASEN).

Dans Cr_3Se_4 , le sélénium doit donc se trouver dans un état d'ionisation intermédiaire. Dans l'hypothèse, très grossière, où l'augmentation de volume de l'ion Se^{2-} , par rapport au sélénium à l'état neutre, serait proportionnelle à x , on calcule, en prenant pour Se^{2-} , $r = 1,97 \text{ Å}$ (moyenne des valeurs précédentes), $x = 1,50$. La neutralité électrique exige alors que tout le chrome soit à l'état de Cr^{2+} . Mais nous verrons (chapitre 7) que les mesures de conductibilité électrique vont à l'encontre de cette hypothèse.

(*) Dans une première tentative, on applique la méthode des moindres carrés à la confrontation des intensités observées et calculées. Les coordonnées obtenues sont tout à fait aberrantes, bien que la rigueur des calculs ne soit pas en cause. Si la méthode est ici en défaut, c'est que l'utilisation des intensités, avec un poids statistique égal à 1 pour toutes les raies, exagère l'influence des raies fortes de base. Or ce sont précisément les raies faibles de surstructure qui sont importantes.

TABLEAU 4

 Cr_3Se_4 - Résumé des données structurales obtenuesMonoclinique - groupe spatial I 2/m (C_{2h}^3)Description I 2/m :

$$a(\sim a'\sqrt{3}) = 6,299 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$b(\sim a') = 3,607 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c(\sim 2c') = 11,731 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91^\circ 52' \pm 1'$$

$$Z = 2 ; \rho_x = 5,881 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$$

Positions atomiques :

		x	z
2 $\square$	en 2(a)	0,0,0	0
2 Cr_I	en 2(c)	$0,0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
4 Cr_{II}	en 4(i)	$\pm (x, 0, z)$	0,022
4 Se_I	en 4(i)	$\pm (x, 0, z)$	0,336
4 Se_{II}	en 4(i)	$\pm (x, 0, z)$	0,329
			0,240
			0,866
			0,379

Description C 2/m.

$$\vec{a}_1 = \vec{a} + \vec{c} ; \vec{b}_1 = -\vec{b} ; \vec{c}_1 = -\vec{c} ;$$

$$a_1 = 13,499 \pm 0,005 \text{ \AA} ; \beta_1 = 152^\circ 12' \pm 1'$$

Description A 2/m

$$\vec{a}_2 = -\vec{a} ; \vec{b}_2 = -\vec{b} ; \vec{c}_2 = \vec{a} + \vec{c}$$

$$c_2 (= a_1) = 13,499 \pm 0,005 \text{ \AA} ; \beta_2 = 119^\circ 43' \pm 1'$$

4) - Détermination précise des paramètres de maille.

On opère sur un échantillon de Cr_3Se_4 préparé en quantité importante (plus de 100 g) ; sa composition (Cr_xSe) est connue ainsi avec précision ($x = 0,750 \pm 0,001$).

Les valeurs des paramètres obtenues (tableau 4) précisent et remplacent les valeurs plus grossières déterminées précédemment(*) à l'aide d'un diagramme en chambre de GUINIER sur un échantillon dont la composition Cr_3Se_4 n'était qu'approchée.

(*) Et incluses dans une première publication (49).

5) - Résumé.

Toutes les données structurales sur Cr_3Se_4 sont résumées dans le tableau 4 qui indique en outre les paramètres des mailles C et A, le nombre Z d'unités Cr_3Se_4 par maille ainsi que la masse spécifique ρ_x calculée.

TABLEAU 5

Cr_3Se_8 - Diagramme en chambre de GUINIER. $\text{CrK}\alpha$: $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$

lobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l (maille F)	h' k' l' B8 (a', c')	h ₁ k ₁ l ₁ (maille C)	lobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l (maille F)	h' k' l' B8 (a', c')	h ₁ k ₁ l ₁ (maille C)
	obs.	cal.					obs.	cal.			
tf	0324	0327	200		20 $\bar{1}$	ttf	2429	2431	024		022
f+	0363	0366	002	00, 1	001	ttf	2465		?		
f-	0410	0412	11 $\bar{1}$		110	tf	2620	2618	42 $\bar{2}$		42 $\bar{1}$
f-	0415	0418	111		11 $\bar{1}$			2625	115		11 $\bar{3}$
tf	0679	0682	20 $\bar{2}$		200	tf-	2657	2664	422		42 $\bar{3}$
tf	0700	0704	202		20 $\bar{2}$	F+	2729	2726	404		400
tf-	0966	0967	020		020			2735	224	10, 2	221
f	1061	1060	31 $\bar{1}$		31 $\bar{1}$	F	2778	2781	224		22 $\bar{3}$
f	1077	1077	311		31 $\bar{2}$	m	2815	2818	404		404
tf-	1138	1138	11 $\bar{3}$		111	tf	2993	2994	33 $\bar{1}$		33 $\bar{1}$
f	1152	1155	113		11 $\bar{2}$	tf	3063	3066	51 $\bar{3}$		51 $\bar{1}$
ttf	1287	1294	220	01, 0	22 $\bar{1}$	tf	3079	3072	13 $\bar{3}$		131
ttf	1328	1333	022		021	tf	3181	3153	(Cr ₁₁₀)		
m	1464	1464	004	00, 2	002	ttf	3300	3294	006	00, 3	003
tF	1650	1649	22 $\bar{2}$		220			3308	315		314
		1651	40 $\bar{2}$	10, 1	40 $\bar{1}$	f	3700	3709	33 $\bar{3}$		330
F	1672	1671	222		22 $\bar{2}$	ttf	3750	3761	333		33 $\bar{3}$
F-	1697	1697	402		40 $\bar{3}$	m	3865	3868	040	11, 0	040
f-	1778	1775	31 $\bar{3}$		310	F	3914	3910	620		62 $\bar{3}$
f	1830	1827	313		31 $\bar{3}$	f(L)	4248	4234	042	11, 1	041
tf	2285	2275	420		422			4242	62 $\bar{2}$		62 $\bar{2}$
tf	2342	2346	13 $\bar{1}$		130			4261	026		023
tf	2389	2391	511		51 $\bar{3}$						

$$10^4 \sin^2 \theta = 81,75 h^2 + 241,75 k^2 + 91,5 l^2 + 2,85 hl$$

$$\text{R\`egle observ\`ee} \begin{cases} h + k = 2n \\ k + l = 2n \\ (l + h = 2n) \end{cases}$$

$$\text{Maille F : } a \sim 2a'\sqrt{3} ; b \sim 2a' ; c \sim 2c'$$

6)- Isotypie.

Cr_3Se_4 est isotype de Cr_3S_4 (7) et de Fe_3Se_4 (8).

Les paramètres de la maille I de Cr_3S_4 trouvée par JELLINEK sont :

$$a = 5,964 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$b = 3,428 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 11,272 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91^\circ 30' \pm 2'$$

Nous verrons par la suite (chapitres 4 et 5) d'autres exemples de ce type structural.

V - STRUCTURE DE Cr_7Se_8

Ce composé est préparé comme les deux précédents : les traitements thermiques se terminent par un refroidissement lent ($12,5^\circ/\text{h}$).

1) - Détermination de la maille et des positions atomiques approchées.

Sur le diagramme en chambre de GUINIER (fig. 10c et tableau 5), on observe, comme pour Cr_3Se_4 , un éclatement des raies de la base B8 ; on réalise l'indexation à l'aide d'une maille multiple à déformation monoclinique. Les paramètres approchés sont :

$$a(\sim 2a' \sqrt{3}) = 12,67 \text{ \AA}$$

$$b(\sim 2a') = 7,37 \text{ \AA}$$

$$c(\sim 2c') = 11,98 \text{ \AA}$$

$$\beta = 90^\circ 57'$$

En raisonnant comme pour Cr_3Se_4 , on constate qu'il s'agit encore d'une structure lacunaire en Cr dans laquelle les plans "pleins" de Cr et les plans lacunaires alternent selon $\vec{c}$ (existence de la raie 00,1 de la base B8). En outre, on peut affecter à chaque raie des indices de même parité ; il s'agit donc d'une maille F (toutes faces centrées). L'arrangement des Cr et des lacunes ($\square$) est celui de la figure 16 qui représente, limitée en traits gras, une maille F

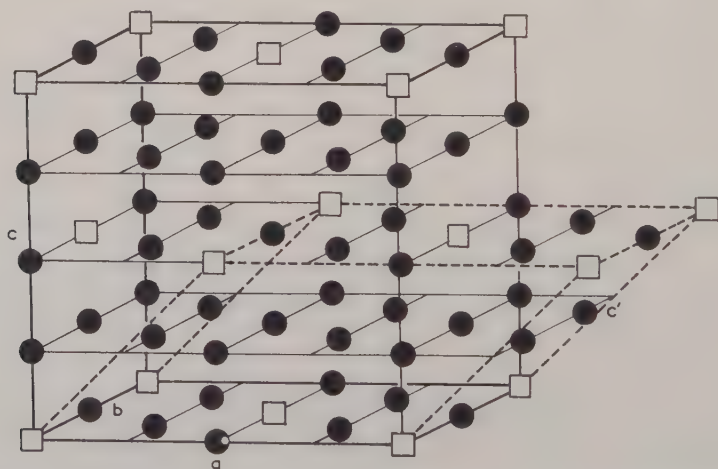


Fig. 16 - Cr_7Se_8 . Description $F2/m$ en trait plein, $C2/m$ en pointillé. Les atomes de Se, dont les plans compacts alternent avec les plans (001) de Cr, ne sont pas représentés.

comportant une lacune en chacun de ses sommets et au centre de chacune de ses faces. La maille C (faces C centrées), représentée en pointillée et dont le volume est moitié de celui de la maille F, est conforme aux descriptions des Tables (25). Dans le tableau 5, hkl sont les indices dans la description F, $h_1k_1l_1$ les indices dans la description C. Comme pour Cr_3Se_4 , le centrage C de la maille monoclinique ainsi que l'absence de plan avec glissement (existence de raies h_10l_1 avec l_1 impair : 201, 001, 401, 403) déterminent le groupe de Laue et ne laissent comme groupes d'espace possibles que C2 (C_2^3), Cm (C_s^3) et C2/m (D_{2h}^3). Nous ferons ici encore l'hypothèse d'une structure centrosymétrique ; nous conserverons en outre la description F qui montre bien la parenté avec le type B8. Le groupe d'espace s'écrit alors F2/m (C_{2h}^3). C'est le même que pour Cr_3Se_4 , mais la description F, non conventionnelle, nécessite une nouvelle notation des positions de Wyckoff qui deviennent :

$$\left(0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) +$$

16 j	1	$\pm (x, y, z ; x, \bar{y}, z)$
8 i	m	$\pm (x, 0, z)$
8 h	2	$\pm \left(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}\right)$
8 g	2	$\pm (0, y, 0)$
8 f	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; 0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$
8 e	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$
4 d	2/m	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$
4 c	2/m	$\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$
4 b	2/m	$0, \frac{1}{2}, 0$
4 a	2/m	$0, 0, 0$

Des figures 16 et 17 on déduit l'expression suivante des coordonnées :

$$F \ 2/m \left(0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) +$$

$$4 \square \quad \text{en } 4 \text{ (a)} \quad 0, 0, 0$$

$$4 \text{ Cr}_I \quad \text{en } 4 \text{ (b)} \quad 0, \frac{1}{2}, 0$$

$$8 \text{ Cr}_{II} \quad \text{en } 8 \text{ (e)} \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$$

$$8 \text{ Cr}_{III} \quad \text{en } 8 \text{ (h)} \quad \pm \left(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}\right) \text{ avec } y \sim \frac{1}{4}$$

$$8 \text{ Cr}_{IV} \quad \text{en } 8 \text{ (i)} \quad \pm (x, 0, z) \quad \text{avec } x \sim \frac{1}{2} ; z \sim \frac{1}{4}$$

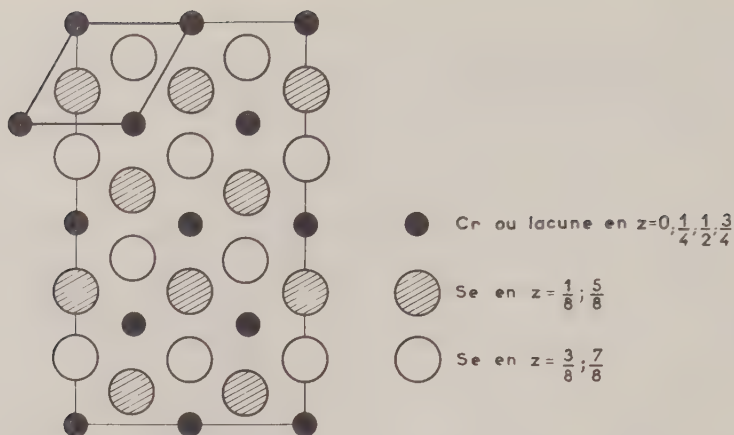


Fig. 17 - Cr_3Se_8 . Projection sur un plan (001) des positions atomiques approchées de la maille F. En trait gras, pseudo-maille B8.

$$8 \text{ Se}_I \text{ en } 8 (i) \pm (x, 0, z) \text{ avec } x \sim \frac{1}{6} ; z \sim \frac{1}{8}$$

$$8 \text{ Se}_{II} \text{ en } 8 (i) \pm (x, 0, z) \text{ avec } x \sim \frac{2}{3} ; z \sim \frac{1}{8}$$

$$16 \text{ Se}_{III} \text{ en } 16 (j) \pm (x, y, z ; x, \bar{y}, z) \text{ avec } x \sim \frac{5}{12} ; y \sim \frac{1}{4} ; z \sim \frac{1}{8}$$

2) - Raffinement des positions atomiques.

Le problème de raffinement se pose de la même façon que pour Cr_3Se_4 . Neuf paramètres déterminent ici les coordonnées atomiques précises. On base le raffinement sur les intensités observées de 32 raies. (*)

On connaît les facteurs de diffusion du chrome et du sélénium par les courbes déjà construites pour Cr_3Se_4 . Compte tenu de la multiplicité de la maille, on trouve l'expression générale suivante du facteur de structure :

$$\begin{aligned}
 F(h) = & 4 \text{ Cr} \left[\cos \pi h + \cos \pi \frac{h+k}{2} + \cos \pi \frac{h+3k}{2} \right] \\
 & + 8 \text{ Cr} \left[\cos \pi \left(\frac{h+1}{2} + 2k y_1 \right) + \cos 2 \pi (h x_2 + l z_2) \right] \\
 & + 8 \text{ Se} \left[\cos 2 \pi (h x_3 + l z_3) + \cos 2 \pi (h x_4 + l z_4) \right. \\
 & \quad \left. + \cos 2 \pi (h x_5 + k y_5 + l z_5) + \cos 2 \pi (h x_5 - k y_5 + l z_5) \right]
 \end{aligned}$$

On calcule les dérivées partielles $C_j = \frac{\partial F}{\partial x_j}$; $D_j = \frac{\partial F}{\partial y_j}$; $E_j = \frac{\partial F}{\partial z_j}$.

(*) Le tableau 5 comporte 39 raies. On doit faire abstraction d'une raie (ttf) non indexée, due vraisemblablement à une impureté, ainsi que de la raie 11.0 du chrome traduisant la présence d'une trace de cet élément. Sur les 37 raies restant, 32 sont indexées de façon univoque.

On peut écrire alors pour chaque raie :

$$F_o = F_c + \sum (C_j \Delta x_j + D_j \Delta y_j + E_j \Delta z_j)$$

$$j = 2, 3, 4, 5 \text{ pour } C, E, \Delta x \text{ et } \Delta z$$

$$j = 1,5 \text{ pour } D \text{ et } \Delta y$$

On en déduit en première approximation :

$$\Delta \varepsilon_j = \frac{\sum_h \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_j} [F_o(h) - F_c(h)]}{\sum_h \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_j} \right)^2}$$

$$j = 2, 3, 4, 5 \text{ pour } \varepsilon = x \text{ et } \varepsilon = z$$

$$j = 1,5 \text{ pour } \varepsilon = y$$

On suppose au départ :

$$x_2 = \frac{1}{2} ; x_3 = \frac{1}{6} ; x_4 = \frac{2}{3} ; x_5 = \frac{5}{12}$$

$$y_1 = \frac{1}{4} ; y_5 = \frac{1}{4}$$

$$z_2 = \frac{1}{4} ; z_3 = \frac{1}{8} ; z_4 = \frac{1}{8} ; z_5 = \frac{1}{8}$$

Les 32 facteurs de structure calculés avec ces positions approchées donnent une première valeur du facteur de confiance :

$$R_1 = 0,26 \text{ (tableau 6)}$$

Une seule itération, effectuée manuellement, conduit aux variations suivantes sur les paramètres :

$$\Delta y_1 = - 0,0065$$

$$\Delta x_2 = - 0,0063$$

$$\Delta z_2 = + 0,0177$$

$$\Delta x_3 = + 0,0065$$

$$\Delta z_3 = - 0,0030$$

$$\Delta x_4 = + 0,0018$$

$$\Delta z_4 = + 0,0010$$

$$\Delta x_5 = + 0,0051$$

$$\Delta y_5 = - 0,0103$$

$$\Delta z_5 = + 0,0059$$

TABLEAU 6

Cr₇Se₈ - Raffinement des positions atomiques

h k l	I _o	I _o ^{corr.}	F _{1c}	F _{1c} normalisé par rapport à F _{1c}	F _{2c}	F _{2c} normalisé par rapport à F _{2c}	h k l	I _o	I _o ^{corr.}	F _{1c}	F _{1c} normalisé par rapport à F _{1c}	F _{2c}	F _{2c} normalisé par rapport à F _{2c}
200	7,7	1,385	- 85,2	81,4	- 76,9	84,77	313	6,2	3,376	- 74,4	127,2	- 140,1	132,37
002	23,1	4,67	- 84,8	149,6	- 113,8	155,69	313	13,2	7,395	- 74,2	188,2	- 130,1	195,91
111	11,9	1,37	- 84,4	81,02	- 64,8	84,32	420	2,0	1,378	- 71,4	81,26	- 87,7	84,57
111	13,4	1,564	- 84,4	86,58	- 111,4	90,10	131	4,7	3,31	- 71,2	125,9	- 69,1	131,07
202	5,0	1,983	- 82,4	97,49	- 93,45	101,45	511	3,5	2,505	- 71	109,6	- 81,9	114,03
202	4,9	2,01	- 82,2	98,14	- 111	102,13	024	1,0	0,726	- 70,8	58,98	- 91,8	61,38
020	2,1	1,216	- 80,2	76,34	- 75,7	79,44	422	2,0	1,568	- 69,6	86,69	- 85,7	90,22
311	6,0	1,917	- 79,6	95,84	- 40,3	99,74	224	170	142,9	+ 886,4	827,6	+ 953,3	861,24
311	6,2	2,01	- 79,4	98,14	- 84,3	102,13	404	74,1	121,4	+ 884,8	762,8	+ 747,2	793,81
114	1,7	0,585	- 79	52,96	- 90,6	55,11	331	3,5	2,99	- 67,8	119,7	- 85,8	124,57
113	6,2	2,163	- 78,8	101,8	- 110	105,96	513	6,0	5,208	- 67,6	158	- 152,4	164,41
220	1,0	0,391	+ 82,2	43,28	+ 38,2	45,04	133	6,0	5,228	- 67,4	158,3	- 153,3	164,73
022	1,0	0,405	- 77,6	44,05	- 33,9	45,84	333	10,2	9,729	- 64,4	215,9	- 211,5	224,71
004	52,1	46,73	- 368	473,3	- 377,85	492,51	333	1,0	0,957	- 64	67,72	- 36,3	70,48
222	249	127	- 842,8	780,8	- 794,55	810,03	040	80	154,8	+ 1202	861,4	+ 1188,6	696,49
402	109	113,3	+ 689,85	736,9	+ 744,6	766,90	620	160,5	155,9	+ 1200,4	864,4	+ 1180,8	899,52

$$\text{Facteur de confiance ; } R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Positions approchées : R₁ = 0,26Positions raffinées : R₂ = 0,18

Le facteur de confiance se réduit alors à R₂ = 0,18 (tableau 6) et, en exceptant deux mesures d'intensité douteuses, (*) R s'abaisse à R'₂ = 0,15, valeur que nous considérons comme satisfaisante, vu le nombre de paramètres plus élevé (9 au lieu de 6) que dans Cr₃Se₄, l'absence de correction de température et la convention d'un même poids statistique pour toutes les raies.

3) - Détermination précise des paramètres de maille.

Pour les besoins de l'étude aux neutrons, nous préparons plus de 100g de Cr₇Se₈. La composition est alors connue avec précision :

$$u\left(\frac{7}{8}\right) = 0,875 \pm 0,001.$$

Comme pour Cr₃Se₄, la détermination précise des paramètres de maille prend alors tout son sens. Les valeurs obtenues (tableau 7) remplacent celles, plus grossières, calculées dans une première étape. (**)

(*) Les écarts $|F_o| - |F_c|$ restent importants pour les deux dernières raies (040) et (620), les plus intenses, et pour lesquelles la saturation éventuelle du deuxième film a pu provoquer une erreur de photométrie.

(**) Et incluses dans une précédente publication (49).

TABLEAU 7

Cr₇Se₈ - Résumé des données structurales obtenuesMonoclinique - groupe spatial F 2/m (C_{2h}³)Description F 2/m

$$a (\sim 2a'\sqrt{3}) = 12,664 \pm 0,010 \text{ \AA}$$

$$b (\sim 2a') = 7,374 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

$$c (\sim 2 c') = 11,979 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91^\circ 15' \pm 2'$$

$$Z = 4 ; \rho_x = 5,91 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$$

Positions atomiques :

4 □	en 4 (a)	0,0,0	x	y	z
4 Cr _I	en 4 (b)	0, $\frac{1}{2}$, 0			
8 Cr _{II}	en 8 (e)	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$			
8 Cr _{III}	en 8 (h) $\pm$	$(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4})$	$\frac{1}{4}$	0,244	$\frac{1}{4}$
8 Cr _{IV}	en 8 (i) $\pm$	(x,0,z)	0,494	0	0,268
8 Se _I	en 8 (i) $\pm$	(x,0,z)	0,173	0	0,122
8 Se _{II}	en 8 (i) $\pm$	(x,0,z)	0,669	0	0,126
16 Se _{III}	en 16 (j) $\pm$	(x,y,z ; x, $\bar{y}$,z)	0,422	0,240	0,131

Description C 2/m

$$\vec{a}_1 = -\vec{a} ; \vec{b}_1 = -\vec{b} ; \vec{c}_1 = \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$$

$$c_1 = 8,81 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\beta_1 = 137^\circ 11' \pm 2'$$

4) - Résumé

Toutes les données structurales obtenues sur Cr₇Se₈ sont résumées dans le tableau 7, complété par le nombre Z d'unités Cr₇Se₈ par maille F, la masse spécifique ρ_x calculée et les paramètres de la maille C.

5) - Comparaison des divers types M_7X_8

La structure de Cr_7Se_8 constitue un type nouveau, non encore signalé, d'ordre des lacunes. Dans l'étude de Cr_7S_8 , JELLINEK (7) observe bien la raie 001 interdite en structure B8 et qui traduit l'alternance des plans "pleins" et lacunaires de Cr, mais il admet que les lacunes sont réparties au hasard dans les plans lacunaires. OKASAKI (9) observe ce même arrangement dans Fe_7Se_8 vers $400^\circ C$ et le désigne par structure "1c". D'après cet auteur, vers $400^\circ C$ également, et dans des conditions mal définies, Fe_7Se_8 , dans certains cas, présenterait en outre un ordre partiel des lacunes dans les plans lacunaires. Cette structure de transition "2c" semble, jusqu'ici, la plus voisine de celle de Cr_7Se_8 .

Si l'on ne considère que les composés complètement ordonnés et stables dans un domaine de température défini, on peut établir la liste des structures M_7X_8 connues, dérivant du type B8, et qui présentent les caractères suivants :

- Les plans "pleins" et lacunaires en cations alternent selon $\vec{c}$.
- L'arrangement des lacunes est le même, dans chaque plan lacunaire, que celui de Cr_7Se_8 (figure 18).
- Ces structures enfin, abstraction faite d'une faible déformation éventuelle, monoclinique ou triclinique, ne diffèrent entre elles que par le décalage des plans lacunaires les uns par rapport aux autres dans leur succession le long de l'axe $\vec{c}$

La figure 18 représente la maille plane, orthogonale centrée, d'un tel plan lacunaire. Nous classons les composés M_7X_8 suivant la façon dont l'origine de cette maille se décale d'un plan lacunaire aux suivants selon $\vec{c}$ (tableau 8) ; a' et c' désignent toujours les paramètres de la base B8.

Dans la maille plane commune, les lacunes s'éloignent au maximum les unes des autres. De plus, les trois types de succession de plans selon $\vec{c}$ réalisent l'éloignement maximum des lacunes dans la troisième dimension.

VI - STRUCTURE DE $Cr_{1-\epsilon}Se$

1) - Différentes phases obtenues.

Il est abondamment question dans la littérature du composé stoechiométrique "CrSe". Nous avons pourtant rencontré de grosses difficultés dans sa préparation.

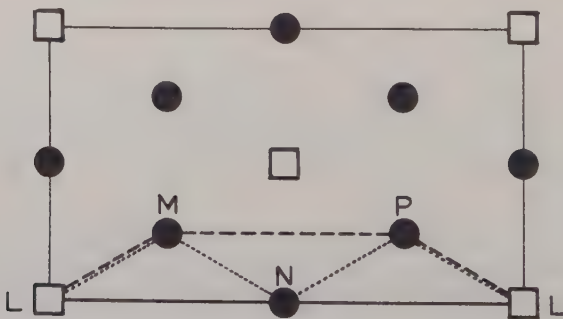


Fig. 18 - Maille centrée d'un plan lacunaire dans un composé M_7X_8 .

TABLEAU 8
Composés M_7X_8

Type	alternance des lacunes (fig. 18)	composés	références
"structure 2c'"	L N L N ...	Cr_7Se_8 Cr_7Te_8	chapitre 4
"structure 3c'"	L M P L M P ...	Fe_7Se_8 hexagonal (haute température)	(9)
"structure 4c'"	L M N P L M N P ...	Fe_7S_8 monoclinique Fe_7Se_8 triclinique (basse température)	(4) (9)

Quand les traitements thermiques se terminent par un refroidissement lent ($12,5^\circ/h$), nous retrouvons toujours un excès de chrome sous forme de grains durs qui se refusent au broyage dans le mortier d'agate et que nous identifions aux rayons X.

Nous multiplions alors les tentatives de synthèse en faisant varier les conditions thermiques et, dans une certaine mesure, la proportion des éléments de départ. En comparant les diagrammes des différents échantillons, nous constatons que, mis à part le chrome libre, on n'a pas à faire, en général, à une seule phase séléniure. Le composé le plus pur que nous ayons préparé semble être celui obtenu fortuitement dans la cellule de conductibilité électrique (cf. chapitre 7) par décomposition accidentelle de Cr_2Se_3 rhomboédrique. (*)

L'indexation dans une maille de type B8 laisse quelques raies très faibles inexploquées (tableau 9). Compte tenu des grandes dimensions probables de la maille, le petit nombre de raies de surstructure dont nous disposons ne permet pas de déterminer cette maille vraie. (**) Par contre, l'existence de la raie 00.1, interdite en structure B8, traduit encore une alternance le long de l'axe $\bar{c}$ des plans "pleins" et de plans lacunaires en chrome.

Nous désignons cette phase par $Cr_{1-\epsilon}Se$. La valeur exacte de ϵ dépend des conditions de préparation. Par trempe à 600 ou $700^\circ C$, on diminue le nombre des lacunes sans jamais atteindre la composition stoechiométrique $CrSe$: la raie 00.1, bien que plus faible, est toujours visible.

(*) Quatre à cinq raies faibles, d'aspect sensiblement plus large que leurs voisines, plus ou moins reproductibles sur les diagrammes des préparations antérieures ont maintenant disparu. La présence du chrome est à peine perceptible.

(**) D'un point de vue global, l'intensité diffusée par les lacunes varie dans le rapport $\left(\frac{\text{nombre de lacunes}}{\text{nombre d'atomes}}\right)^2$. La difficulté d'indexation des raies de surstructure varie dans le rapport inverse.

TABLEAU 9

$\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$ - Diagramme en chambre de GUINIER. $\text{CuK}\alpha_1$: $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		$h' k' l'$ (B8)	Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		$h' k' l'$ (B8)
	obs.	cal.			obs.	cal.	
ttf	0146			tf-	1427		(Cr 110)
tf	0163	0163	00.1	F	1746	1746	11.0
tf-	0419			tf-	1985		
tf-	0456			m	2050	2051	10.3
tf-	0541			f+	2400	2399	11.2
f-	0583	0582	10.0	m	2493	2492	20.1
f	0652	0653	00.2	m-	2612	2611	00.4
tF	0747	0745	10.1	m	2981	2981	20.2
tf	0890			m-	3797	3797	20.3
tf	1127			m	4235	4238	21.1
F+	1235	1235	10.2	m	4355	4357	11.4
tf-	1324			f-	4660	4662	10.5
tf-	1346			f+	4728	4727	21.2
tf-	1418						

Maille B8 ($a|c'$) : $10^4 \sin^2 \theta = 582,1 (h'^2 + h' k' + k'^2) + 163,2 l'^2$

Pour les produits obtenus par refroidissement lent, la finesse et la reproductibilité de certaines raies de surstructure non indexées laissent supposer l'existence d'un ordre tridimensionnel rigoureux. Nous pouvons admettre que les lacunes se répartissent le plus loin possible les unes des autres dans les trois dimensions, (*) de façon à réaliser le minimum d'énergie électrostatique, suivant l'hypothèse de BERTAUT (4).

La maille cherchée ne peut être assimilée à la maille magnétique ($a = a' \sqrt{3}$; $c = c'$) proposée par CORLISS et al. (32). En effet, elle impliquerait au minimum -et ceci d'ailleurs serait valable pour n'importe quelle périodicité $c = nc'$ selon $\bar{c}$ - une lacune pour deux Cr dans chaque plan lacunaire (fig. 9) soit une lacune pour cinq Cr en moyenne, donc une composition $\text{Cr}_5\text{Se}_6 = \text{Cr}_{0,833}\text{Se}$ incompatible avec le voisinage de la stoechiométrie CrSe . Par contre, une maille hexagonale de paramètres $a = 2 a' \sqrt{3}$ et $c = nc'$, conduirait à une composition $\text{Cr}_{23}\text{Se}_{24} \# \text{Cr}_{0,96}\text{Se}$ (fig. 19) tout à fait compatible avec l'excès de Cr observé. Cette maille explique la première raie (ttf) (tableau 9) qui aurait ainsi pour indices 11.0. Mais il ne s'agit là que d'une hypothèse de travail : il nous faut maintenant envisager la préparation et l'étude de mono-

(*) A cet égard, il n'est guère concevable que se prolonge ici, simplement par suppression de certaines lacunes, le domaine homogène de la phase Cr_7Se_8 ; d'ailleurs la distribution des raies de surstructure apparaît complètement différente.

cristaux. Ceux que nous avons isolés jusqu'ici sont de dimensions trop faibles pour une étude commode : les diagrammes d'oscillation présentent les taches explicables en structure B8 mais on ne peut mettre en évidence de façon nette les taches de surstructure attendues.

2) - Paramètres de maille de $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$.

Nous déterminons avec précision les paramètres a' et c' de la pseudo-maille B8 sur trois échantillons obtenus par des traitements thermiques à 1100°C et qui diffèrent par les conditions de refroidissement suivantes :

a) - Refroidissement lent $12,5^\circ/\text{h}$ entrecoupé de paliers (*)

$$a' = 3,6785 \pm 0,0010 \text{ \AA}$$

$$c' = 6,006 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

soit $\frac{c'}{a'} = 1,633 \pm 0,001$ et un volume de maille $V' = 70,38 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$.

b) - Refroidissement lent ($12,5^\circ/\text{h}$) continu.

La maille s'agrandit sensiblement :

$$a' = 3,682 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c' = 6,013 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

D'où $\frac{c'}{a'} = 1,633 \pm 0,002$; $V' = 70,59 \pm 0,12 \text{ \AA}^3$

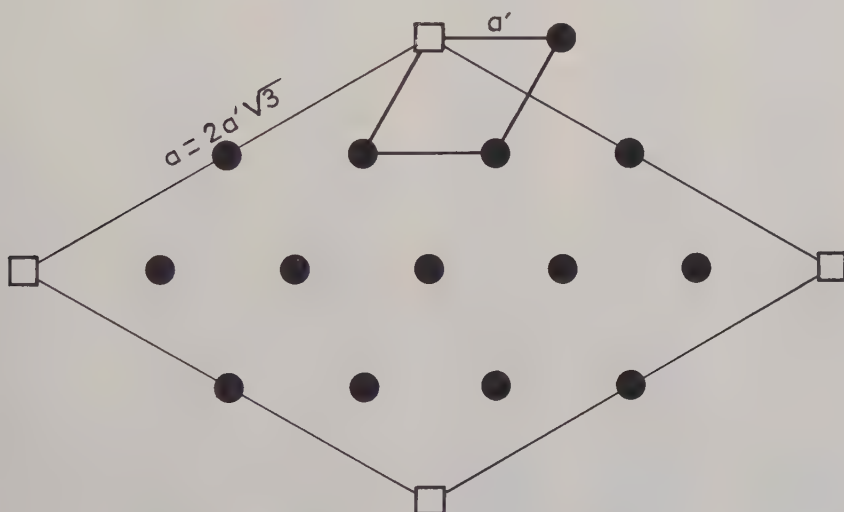


Fig. 19 - Plan lacunaire hypothétique du composé $\text{Cr}_{23}\text{Se}_{24}$.

(*) 12 h respectivement à 500 , 400 et 350°C ; 48 h à 300°C ; 12 h à 250°C .

c) - Trempe à l'air à partir de 700°C

Les dimensions de la maille B8 du produit obtenu sont les plus grandes que nous ayons observées dans le système chrome-sélénium :

$$a' = 3,689 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c' = 6,039 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$D'où \frac{c'}{a'} = 1,637 \pm 0,003 ; V' = 71,16 \pm 0,14 \text{ \AA}^3$$

A température élevée, l'augmentation du volume de la maille traduit l'augmentation de la teneur en chrome.

VII - COMPOSES INTERMEDIAIRES : DOMAINES D'HOMOGENEITE ET DOMAINES BIPHASES. DISCUSSION.

1) - Interprétation de la non-stoechiométrie.

Nous avons décrit 4 composés types : Cr_2Se_3 , Cr_3Se_4 , Cr_7Se_8 et Cr_{1-x}Se . Chacun d'eux caractérise une phase présentant, dans des conditions de préparation données, un certain domaine homogène : c'est là que réside la non-stoechiométrie, caractère commun à tous ces composés. Il est facile de se représenter les écarts par rapport aux formules types : en ajoutant ou en retranchant un peu de chrome, on fait varier le nombre de lacunes, sans que l'édifice soit sensiblement perturbé ; les atomes de chrome se répartissent statistiquement sur les sites octaédriques vacants ou, au contraire, de nouvelles lacunes apparaissent et se distribuent au hasard dans les plans lacunaires. Dans les deux cas, on conserve la même maille de surstructure, donc la même distribution des raies ; seules les intensités relatives varient ainsi que les dimensions de la maille. Toutes ces variations sont continues et l'on doit s'attendre à une variation de volume de maille dans le même sens que la teneur en chrome.

Ce sont bien ces caractères que nous observons. De plus, les domaines homogènes sont séparés en général par des domaines biphasés.

2) - Domaines homogènes et domaines biphasés à température ambiante ; états d'équilibre.

Lorsque les traitements thermiques à 1100°C se terminent par un refroidissement lent (12,5°/h), on observe, à température ambiante, les domaines de composition Cr_xSe suivants :

a) - Cr_2Se_3 rhomboédrique

En préparant le produit de composition précise Cr_2Se_3 en quantité importante (19g), on recueille une petite perle de sélénium libre sur la partie la plus froide de l'ampoule. On déduit une valeur limite $u_1 = 0,669 \pm 0,001$. A la limite riche en chrome, on a environ $u_2 = 0,68$.

b) - Cr_3Se_4 monoclinique.

On trouve cette phase entre les limites approximatives $0,71 \leq u \leq 0,81$.

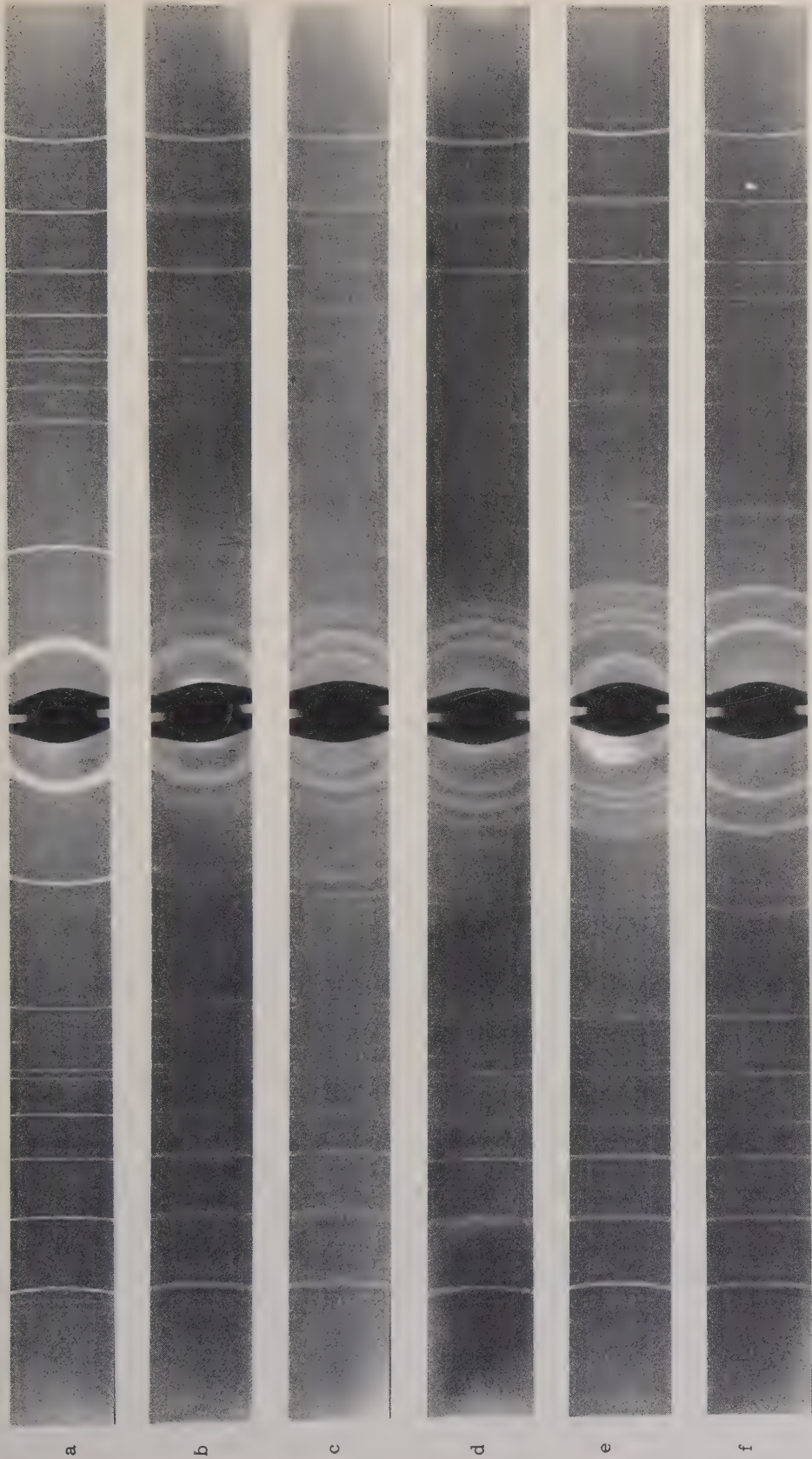


Fig. 20 - Diagrammes D. S. (montage en retour) de composés chrome-sélénium ; $\lambda = \text{CrK}\alpha$. (a) $\text{Cr}_{0.68}\text{Se}$; (b) $\text{Cr}_{0.71}\text{Se}$; (c) $\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$; (d) $\text{Cr}_{0.80}\text{Se}$; (e) $\text{Cr}_{0.88}\text{Se}$; (f) $\sim \text{Cr}_{0.91}\text{Se}$.

c) - Cr_7Se_8 monoclinique

A la limite pauvre en chrome, $u = 0,87$. On a encore une phase pratiquement pure lorsque $u = 0,90$.

d) - $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$.

La valeur de ϵ est voisine de 4%, après un refroidissement à $12,5^\circ/\text{h}$ en présence d'un excès de chrome.

La figure 20 rassemble les diagrammes Debye-Scherrer de quelques composés appartenant à ces domaines homogènes.

Entre les domaines homogènes de Cr_2Se_3 et Cr_3Se_4 d'une part, Cr_3Se_4 et Cr_7Se_8 d'autre part, on observe des domaines biphasés. Entre Cr_7Se_8 et $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$, on décèle aussi l'existence d'un domaine biphasé ; mais les limites en sont beaucoup plus difficiles à discerner, pour deux raisons. D'abord, la déformation monoclinique de la phase Cr_7Se_8 diminue en même temps que le nombre de lacunes, et l'éclatement des raies B8 est de plus en plus réduit ; les raies de base des deux structures tendent alors à se confondre. On est gêné en outre par des phénomènes parasites : l'excès de chrome se manifeste dès la composition Cr_7Se_8 (faible trace d'une raie 11.0 de Cr dans le tableau 5) et de nouvelles raies, faibles, dues vraisemblablement à un composé parasite, apparaissent sur certains diagrammes de $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$.

Nous sommes ici à la limite des possibilités des diagrammes de poudre et nous devons envisager la préparation et l'étude de monocristaux.

Sur les poudres, cependant, nous pouvons encore agir sur un paramètre : le traitement thermique.

Par refroidissement très lent, nous avons cherché, jusqu'à présent, à favoriser l'établissement de l'ordre lacunaire et à obtenir des structures en état d'équilibre à température ambiante. En fait, il est difficile de s'assurer de cet équilibre et il est plus juste de parler seulement du passé thermique du produit ; ainsi, nous avons décrit des composés dont la préparation vers 1100°C se termine par un refroidissement à la vitesse de $12,5^\circ/\text{h}$.

Un "recuit", à température intermédiaire, par exemple, peut conduire à des produits différents. Il en est ainsi quand on cherche à préparer CrSe et que l'on intercale au cours de la descente de température un palier de 4 jours à 400°C : on obtient alors un mélange de trois phases : $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$, un composé appartenant à la phase Cr_7Se_8 et un fort excès de chrome.

3) - Produits obtenus par trempe.

Inversement, il est alors naturel de chercher à "tremper" les produits à partir de température élevées.

Le processus de refroidissement brutal utilisé pour $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$ a été appliqué à d'autres préparations. Cr_3Se_4 et Cr_7Se_8 ne subissent aucune modification perceptible. La structure de Cr_2Se_3 rhomboédrique n'est pas affectée non plus ; seule disparaît la trace de Se en excès observée après refroidissement lent et l'on obtient la stoechiométrie rigoureuse Cr_2Se_3 .

Par contre, à d'autres compositions, la trempe fait apparaître une extension du domaine homogène de la phase Cr_3Se_4 , au détriment des domaines biphasés.

a) - Du côté riche en chrome

Par trempe à l'air à partir de 800°C , nous obtenons un composé $\text{Cr}_5\text{Se}_6 = \text{Cr}_{0,833}\text{Se}$, dont la structure est différente de celle de Cr_5S_6 trigonal trouvée par JELLINEK (7) : il s'agit simplement ici d'une extension du domaine homogène de Cr_3Se_4 . Les paramètres de la maille I de Cr_5Se_6 sont :

$$a = 6,35 \text{ \AA}$$

$$b = 3,65 \text{ \AA}$$

$$c = 11,93 \text{ \AA}$$

$$\beta = 90^{\circ}45'$$

b) - Du côté riche en sélénium

Dès que le rapport Se/Cr est un peu supérieur à $3/2$, on observe sur les diagrammes quelques raies supplémentaires qui ne sont pas celles du sélénium et qui traduisent la présence d'une autre phase. On isole cette nouvelle phase, au détriment de Cr_2Se_3 rhomboédrique qui disparaît complètement, en trempant la préparation à partir de 800°C en présence d'un excès de sélénium.

Le diagramme obtenu est tout à fait analogue à celui de Cr_3Se_4 monoclinique. Les paramètres de la maille I sont :

$$a = 6,23 \text{ \AA}$$

$$b = 3,60 \text{ \AA}$$

$$c = 11,54 \text{ \AA}^3$$

$$\beta = 90^{\circ}42'$$

Le volume de la maille I est alors $V = 258,8 \text{ \AA}^3$; le volume de la pseudo-maille B8 est $V' = \frac{V}{4} = 64,7 \text{ \AA}^3$.

Nous désignons le nouveau produit par " Cr_2Se_3 monoclinique". On peut connaître sa composition réelle approchée Cr_xSe si l'on admet, en première approximation, que la contraction de la pseudo-maille B8 est proportionnelle à la diminution de la teneur en chrome. En comparant le volume V' à ceux de Cr_3Se_4 monoclinique ($V' = 66,605 \text{ \AA}^3$) et de Cr_2Se_3 rhomboédrique ($V' = 65,14 \text{ \AA}^3$), on en déduit $x \approx 0,64$.

Le domaine homogène de la phase Cr_3Se_4 monoclinique s'est donc considérablement élargi et présente deux régions séparées par le domaine de Cr_2Se_3 rhomboédrique.

4) - Conclusion.

Le refroidissement très lent ne conduit pas nécessairement à un état d'équilibre à l'ambiante car les vitesses des transformations en phase solide sont souvent très lentes aux températures peu élevées. Inversement, il est hasardeux de parler d'une "trempe" : le refroidissement brutal peut ne pas empêcher une certaine transformation mettant en jeu une faible dépense d'énergie.

Dans les études à température ordinaire, on doit donc définir rigoureusement le passé thermique du produit. Ainsi, obtient-on Cr_2Se_3 monoclinique par trempe à l'air, à partir de 800°C , des ampoules contenant un excès de Se. La trempe à partir de 600°C par contre, conduit à un mélange de Cr_2Se_3 rhomboédrique et de " Cr_2Se_3 monoclinique."

Outre la question des limites exactes de phases, c'est-à-dire de l'ordre des lacunes en fonction de la composition et de la température, se pose le problème de l'existence même de cet ordre aux températures élevées : les "trempes" ne sauraient être tout à fait probantes sur ce point.

La solution réside dans la mise en oeuvre de chambres de diffraction à haute température. Nous avons étudié ainsi Cr_2Se_3 rhomboédrique jusque vers 700°C à l'aide d'une chambre chauffante de type Debye-Scherrer^(*). Les premières raies de surstructure, relativement intenses sur les diagrammes en chambre de GUINIER, sont encore visibles par cette méthode à température ambiante ; elles persistent à 700°C , traduisant l'existence jusqu'à cette température au moins de la surstructure lacunaire.

Aux températures plus élevées, l'aiguille ne résiste pas à la tension de vapeur du sélénium. Vers $800-900^\circ\text{C}$, on observe un départ important de Se et l'on recueille finalement un composé appartenant à la phase Cr_3Se_4 .

De toute façon, il n'est pas possible de généraliser ce procédé aux autres composés chrome-sélénium. Seule la chambre à monochromateur est bien adaptée à la mise en évidence des raies de surstructure : c'est dans cette voie que nous pouvons envisager l'étude systématique de l'ordre lacunaire en fonction de la température. Une réalisation récente de GUINIER et collaborateurs (50) a montré, malgré les difficultés techniques, les possibilités de la chambre à monochromateur travaillant par transmission pour les études aux températures élevées.

(*) Il s'agit d'une chambre UNICAM, modèle S 70. On utilise la radiation $K\alpha$ du cuivre. Un filtre d'aluminium placé contre le film absorbe la fluorescence. L'échantillon est scellé sous vide dans une aiguille creuse en silice de $0,01\text{ mm}$ d'épaisseur de paroi.

CHAPITRE 4

ETUDE AU RAYONS X DU SYSTÈME CHROME-TELLURE

I - HISTORIQUE

1) - La première étude structurale des tellurures de chrome est due à OFTEDAL (51) qui, en 1927, trouve une structure du type B8 au composé défini CrTe, la maille hexagonale ayant pour paramètres :

$$a = 3,989 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c = 6,224 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$\text{d'où } \frac{c}{a} = 1,560.$$

En présence d'un excès de tellure, cet auteur obtient un composé de formule approximative $\text{Cr Te}_{1,5}$; les paramètres deviennent alors :

$$a = 3,900 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c = 6,003 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$\text{d'où } \frac{c}{a} = 1,539.$$

2) - En 1935, HARALDSEN et KOWALSKI (18) mettent en évidence le caractère ferromagnétique de CrTe, avec une température de Curie de 67°C .

3) - En 1937, dans une étude systématique des composés chrome-tellure, HARALDSEN et NEUBER (52) distinguent trois phases. Comme dans les séléniures, on aurait :

- une phase α (B8) entre 50 et 54 atomes % de Te, environ

- une phase γ (B8) vers 60 atomes % de Te

- une phase β , monoclinique (structure B8 un peu déformée), située entre les domaines des deux phases hexagonales précédentes. Il semble bien alors que ces tellurures comme les séléniures correspondants présentent des structures lacunaires en chrome.

En ce qui concerne les teneurs extrêmes, ces auteurs admettent avoir préparé un composé contenant un peu moins de 50 atomes % de Te et, à la limite opposée, un composé contenant un peu plus de 60 atomes % de Te.

Tous ces tellurures sont ferromagnétiques, la température de Curie T_c s'abaissant avec la teneur en chrome : comprise entre 70 et 80°C pour 50 à 57 atomes % de Te, elle diminuerait entre 57 et 60 atomes % pour atteindre

-80°C à la composition Cr_2Te_3 (60 atomes % de Te). Au-dessus de Tc, la susceptibilité suivrait la loi de Curie-Weiss.

4) - En 1946, GUILLAUD et BARBEZAT (19), (53) étudient le ferromagnétisme des tellures de chrome. Pour tous les composés préparés, riches en Cr, ils trouvent le même point de Curie $T_c = 66^\circ\text{C}$. D'après ces auteurs, le moment magnétique serait maximum à la composition CrTe et il n'existerait pas de "solution de Cr dans CrTe ".

5) - L'axe de facile aimantation de " CrTe " est l'axe $\bar{c}$: ce résultat obtenu en 1959 par JELLINEK (54) qui oriente un échantillon de poudre étudié au diffractomètre, est confirmé en 1960 par HIRONE et CHIBA (55) pour un monocristal dont la composition s'avère voisine de Cr_7Te_8 (53 atomes % de Te).

II - COMPOSES ETUDIES

Nous avons d'abord appliqué à la préparation des tellures de chrome, de composition échelonnée entre Cr_2Te_3 et CrTe , la même méthode que pour les sélénures : les deux traitements thermiques à 1100°C , avec broyage intermédiaire, se terminent par un refroidissement très lent ($12,5^\circ/\text{h}$). Cette méthode convient en fait aux composés Cr_uTe pauvres en chrome ($0,67 \leq u \leq 0,80$). Lorsque $u = 0,83$, on recueille déjà un net excès de chrome visible aux rayons X. On parvient à préparer les composés à forte teneur en chrome par trempe à l'air des ampoules à partir de 700°C .

Les phases mises en évidence présentent de nombreuses analogies avec les sélénures. Ici encore, nous décrirons d'abord les composés types observés : Cr_2Te_3 , Cr_3Te_4 , Cr_7Te_8 et Cr_{1-x}Te .

Les diagrammes de poudres sont plus difficiles à exploiter que ceux des sélénures : ils sont moins riches en raies et présentent tous un fond continu important, dû à la fluorescence du chrome quand on utilise la radiation du cuivre, à la diffusion thermique du tellure quand on passe à la radiation du chrome. (*) Heureusement, dans les produits obtenus, noirs, brillants, on recueille des cristaux dont les dimensions atteignent plusieurs dixièmes de mm. Il s'agit souvent de cristaux mâclés, mais en général on arrive à isoler des monocristaux utilisables pour l'étude aux rayons X.

Bien que notre exposé ne reflète pas rigoureusement la chronologie du travail - les études de sélénures et de tellures ont été menées de front - les résultats obtenus sur les sélénures nous ont été précieux pour toutes les investigations suivantes, compte tenu des isotopies rencontrées, et les diagrammes de monocristaux n'ont souvent fait que confirmer des hypothèses déjà sérieusement étayées par les diagrammes de poudres.

III - STRUCTURE DE Cr_2Te_3

1) - Etude du diagramme de poudre.

Nous décrivons ici le composé de formule Cr_2Te_3 , dont la préparation se termine par un refroidissement lent. La tableau 10 indique la suite des raies du diagramme obtenu en chambre de GUINIER, avec la radiation $\text{CuK}\alpha_1$. L'indexation est conduite à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres :

(*) Ces diagrammes de poudre se prêtent mal à la reproduction.

$$a (= a' \sqrt{3}) = 6,82 \text{ \AA}$$

$$c (= 2c') = 12,09 \text{ \AA}$$

a' et c' étant les paramètres de la pseudo-maille B8 (52). Le tableau 10 contient en outre les indices $h' k' l'$ rapportés à la structure de base B8. Les raies supplémentaires traduisent l'ordre des lacunes de chrome. La nature lacunaire de cette structure est encore confirmée par le volume de la pseudo-maille B8. Pour "CrTe", HARALDSEN et NEUBER donnent : $a' = 3,963 \text{ \AA}$; $c' = 6,172 \text{ \AA}$, alors que nous trouvons pour Cr_2Te_3 : $a' = 3,94 \text{ \AA}$; $c' = 6,04 \text{ \AA}$.

TABLEAU 10

Cr_2Te_3 - Diagramme en chambre de GUINIER. (*) $\text{CuK}\alpha_1$: $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k.l	h'k'.l' B8(a', c')	Iobs	$10^4 \sin^2 \theta$		h k.l	h'k'.l' B8(a', c')
	obs.	cal.				obs.	cal.		
f-	0163	0162	00.2	00.1	f-	2039	2042	22.0	20.0
tf	0169	0170	10.0		m-	2180	2181	30.4	11.2
f-	0210	0211	10.1		m+	2205	2205	22.2	20.1
tff	0330	0333	10.2				2206	21.5	
m-	0510	0511	11.0	10.0			2213	31.0	
f	0648	0650	00.4	00.2	f	2600	2598	00.8	00.4
tF	0672	0673	11.2	10.1	m	2690	2692	22.4	20.2
tf	0721	0721	20.1		tf-	3113	3109	11.8	10.4
tff(**)	1059	1046	20.3		m-	3506	3504	22.6	20.3
m	1160	1160	11.4	10.2	tf	3574	3574	41.0	21.0
tf	1230	1232	21.1		m+	3738	3737	41.2	21.1
F	1531	(1526	11.5)				3738	40.5	
		1532	30.0	11.0	m	4124	4130	30.8	11.4
f-	1694	1694	30.2	11.1	m	4223	4224	41.4	21.2
		1696	20.5		f+	4593	4589	41.5	
m	1971	1972	11.6	10.3			4595	33.0	30.0

$$10^4 \sin^2 \theta = 170,2 (h^2 + h k + k^2) + 40,6 l^2$$

$$a = a' \sqrt{3} ; c = 2c'. \text{ Règle observée } hh . l : l = 2n$$

(*) - On n'a pas indiqué des raies très faibles dues à la radiation harmonique $\lambda/2$ réfléchiée par les plans 11.0, 11.2, 11.4, 30.0, 30.4, 22.2, 41.2 et 30.8

(**) - Existence douteuse

Ainsi, sur la structure de base B8, qui explique les raies les plus intenses du spectre, se greffe ici encore un ordre lacunaire responsable des raies nouvelles.

La présence et l'intensité notable de la raie 00.1, interdite en structure B8, indique une alternance le long de l'axe $\bar{c}$ de plans "pleins" de Cr et de plans lacunaires. La composition Cr_2Te_3 exige que dans les plans lacunaires 2 Cr sur 3 soient absents : on a ainsi 1 Cr pour 2 lacunes, ce qui explique, comme dans Cr_2Se_3 , la périodicité $a'\sqrt{3}$, (fig. 11). La périodicité $2c'$ indique que le Cr restant alterne en M et N d'un plan lacunaire au suivant (dans Cr_2Se_3 rhomboédrique la périodicité $3c'$ était liée à une alternance L M N des Cr dans les plans lacunaires successifs).

La maille hexagonale de Cr_2Te_3 est une maille élémentaire. Seules les positions des Cr et des lacunes sont représentées sur la figure 21. Les atomes de Te apparaissent en projection sur la figure 22.

Il nous reste à étayer cette hypothèse par l'expression du groupe d'espace. Nous partons du schéma B8 ("CrTe" idéal) représenté en projection (fig. 23) et qui s'exprime dans le groupe $\text{P}6_3/\text{mmc}$ (D_{6h}^4). (cf. chapitre 1).

Dans Cr_2Te_3 , l'axe 6_3 disparaît (une lacune aurait pour homologue un Cr dans le déplacement hélicoïdal) ; il reste à sa place un axe 3. Le plan m, perpendiculaire à l'axe 6_3 , disparaît également. Les plans m parallèles à l'axe 6_3 sont remplacés par des plans avec glissement c (translation $\frac{c}{2}$ dans la nouvelle maille). Les plans c de B8 disparaissent. Il reste finalement comme éléments de symétrie 3 et c : les groupes spatiaux possibles sont limités à $\text{P}\bar{3}1\text{c}$ (D_{3d}^2) et $\text{P}3\text{c}1$ (D_{3d}^4). L'examen des Tables (25) montre facilement que seul le premier de ces groupes convient pour exprimer les coordonnées atomiques dans le schéma que nous venons de décrire. En outre, l'existence du plan de symétrie avec glissement c apparaît directement à la lecture du tableau : les 13 raies de la forme h h . l vérifient la condition $l = 2n$ (ce qui élimine d'ailleurs la raie 11.5 qui pourrait, à priori, doubler la raie 30.0).

La description analytique des positions atomiques est la suivante :

Groupe d'espace $\text{P}\bar{3}1\text{c}$ (D_{3d}^2)

$$2 \square \text{ en } 2(a) \pm \left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$$

$$2 \square \text{ en } 2(d) \pm \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right)$$

$$2 \text{ Cr en } 2(c) \pm \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$$

$$2 \text{ Cr en } 2(b) \quad 0, 0, 0 ; 0, 0, \frac{1}{2}$$

$$4 \text{ Cr en } 4(f) \pm \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z\right) \text{ avec } z \sim 0$$

$$12 \text{ Te en } 12(i) \pm \left(x, y, z ; \bar{y}, x-y, z ; y-x, \bar{x}, z ; y, x, \frac{1}{2}+z ; \bar{x}, y-x, \frac{1}{2}+z ; x-y, \bar{y}, \frac{1}{2}+z\right) \text{ avec } x \sim \frac{1}{3} ; y \sim 0 ; z \sim \frac{3}{8}$$

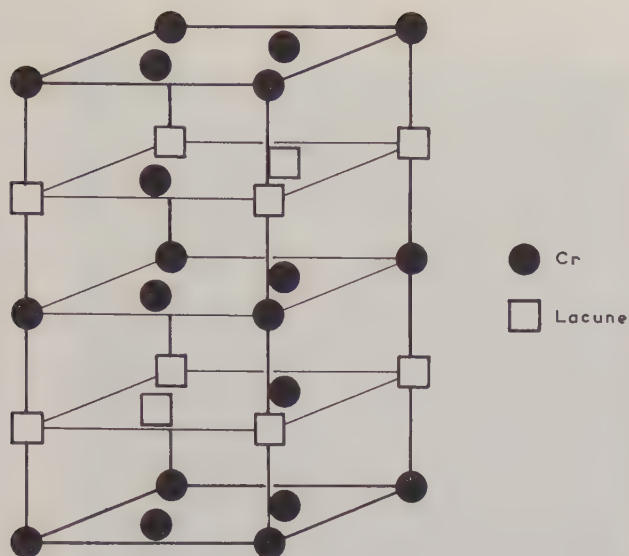


Fig. 21 - Cr_2Te_3 trigonal. Les atomes de Te, dont les plans compacts alternent avec les plans (00.1) de Cr, ne sont pas représentés.

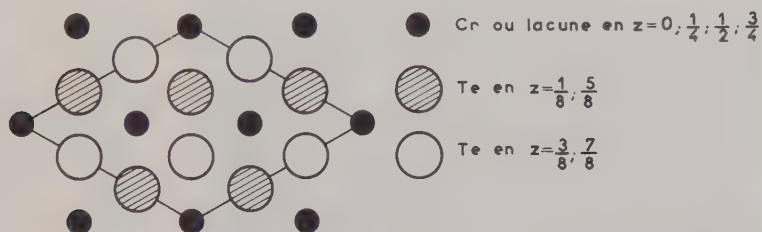


Fig. 22 - Projection sur un plan (00, 1) des positions atomiques approchées de Cr_2Te_3 .

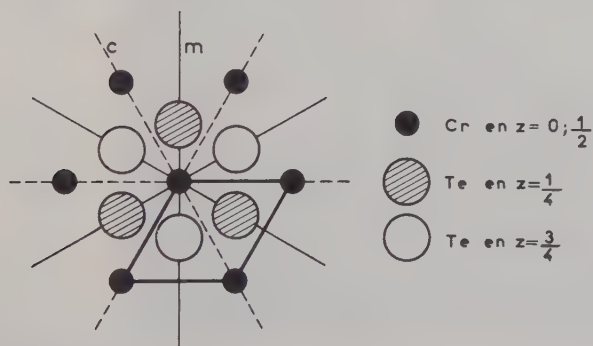


Fig. 23 - Projection dans un plan (00,1) de la structure B8 ("CrTe" idéal) et plans de symétrie m et c parallèles à l'axe $\vec{c}$.

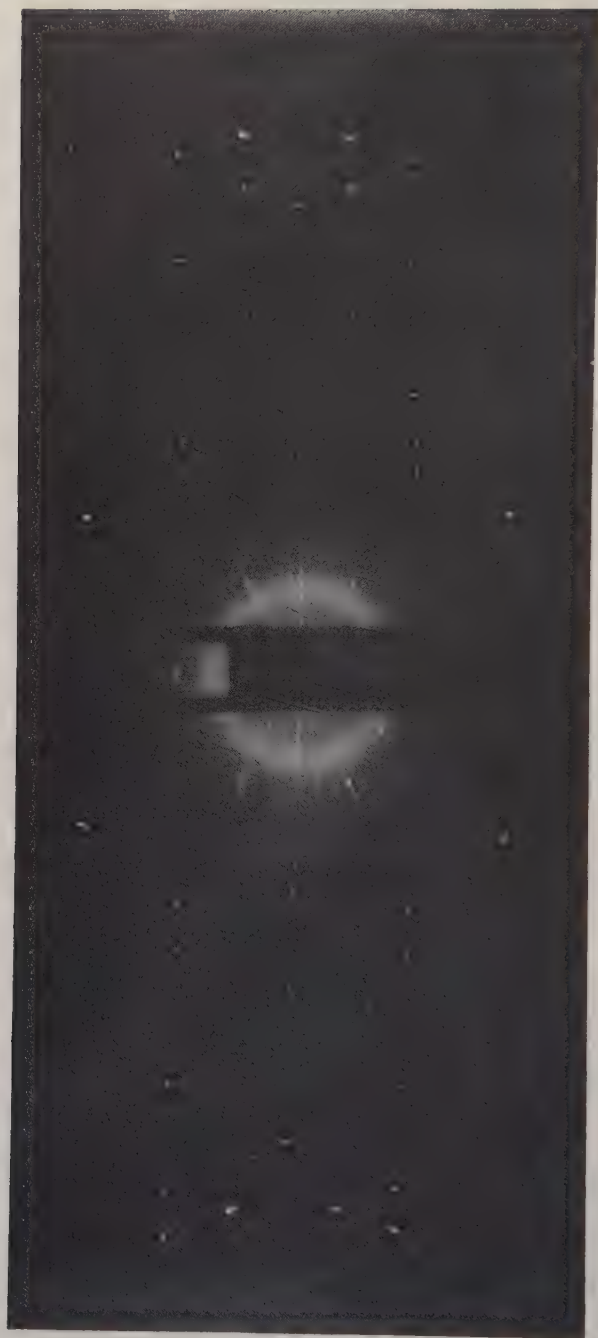


Fig. 24 - Monocristal de Cr_2Te_3 : diagramme d'oscillation de 31° autour d'un axe $\bar{a}$. Position moyenne : faisceau incident sensiblement perpendiculaire au plan $(00, 1)$, $\lambda = \text{CuK}\alpha$

Les positions atomiques dépendent ainsi de quatre paramètres permettant certains écarts par rapport aux positions idéales exprimées.

2) - Etude d'un monocristal.

Des préparations de Cr_2Te_3 , on isole facilement des monocristaux, en forme de plaquettes hexagonales plus ou moins régulières, dont l'épaisseur est généralement inférieure à 0,1 mm. On choisit pour l'étude aux rayons X celles dont la plus grande dimension ne dépasse pas 0,4 à 0,5 mm (on observe des tailles supérieures à 2 mm). En outre, se pose le problème de l'homogénéité de la composition, d'autant plus qu'on opère ici sur des échantillons ayant subi un seul traitement thermique et dans lesquels on recueille les plus beaux cristaux. La finesse des raies aux grands θ (séparation des composantes du doublet $K\alpha$) sur les diagrammes de poudres est un test d'homogénéité pour des prélèvements mélangés de poudres et de gros cristaux, la variation de composition entraînant toujours une variation de paramètres.

En fait, nous n'avons pas observé d'écarts sensibles et, dans ce domaine de composition, d'une part, si la quantité formée est peu importante, le premier traitement thermique donne un produit homogène, d'autre part les gros cristaux recueillis ne présentent pas de différence notable de composition par rapport à l'ensemble de la préparation.

L'étude d'un monocristal, en forme de plaquette hexagonale, confirme les résultats acquis à l'aide des poudres. Une oscillation autour d'une direction perpendiculaire à la plaquette permet de retrouver la périodicité $2c'$. Le long d'une arête, on trouve une période de 11,80 Å, soit $a\sqrt{3}$: il s'agit donc d'un axe de la forme $\langle 21.0 \rangle$, soit $\langle 10.0 \rangle$ ($\bar{a}'$) en description B8. Une rotation convenable de 30° sur la tête goniométrique nous amène alors le long d'un axe $\bar{a}$ et nous vérifions la période, a , trouvée précédemment ($\sim 6,81$ Å).

On a représenté à titre d'exemple, (fig. 24), un diagramme d'oscillation selon $\bar{a}$, d'amplitude $\pm 15^\circ$ autour d'une position moyenne telle que le faisceau incident soit perpendiculaire à la plaquette. L'indexation des taches des premières lignes de couche fait l'objet du tableau 11. La règle $l = 2n$ pour les raies $h h . l$ est encore vérifiée. On met en évidence de nombreuses taches très faibles dues à la surstructure lacunaire.

Nous ne donnons des intensités des taches qu'une évaluation qualitative et nous n'avons pas effectué de raffinement des positions atomiques. Il sera d'ailleurs plus commode, pour déterminer les facteurs de structure expérimentaux, d'utiliser le diagramme de poudre, suffisamment riche (tableau 10) compte tenu du nombre (quatre) de paramètres à raffiner.

3) - Détermination précise des paramètres de maille.

Les paramètres de maille de Cr_2Te_3 sont calculés d'abord pour un échantillon préparé en faible quantité (2,5 g.). On trouve (56) :

$$a = 6,812 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 12,069 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Une deuxième détermination porte sur un échantillon préparé en quantité plus importante (~ 10 g) et dont la composition Cr_2Te_3 est assurée avec une bonne précision. Les valeurs de a et c trouvées sont sensiblement identiques aux précédentes :

TABLEAU 11

Cr_2Te_3 - Diagramme d'oscillation autour d'un axe $\bar{a}$ (fig. 24). Couches $n = 0, 1, 2$.

Côté gauche				Côté droit			
0 k . l	1 k . l	2 k . l		0 k . l	1 k . l	2 k . l	
ttf 0 $\bar{2}$.0	m 11.2	f 20.1		tf 01.1	m 1 $\bar{2}$ 0	f 2 $\bar{2}$.1	
tf 0 $\bar{2}$.1	tf 12.1	tf 20.2		tf 02.1	tf 1 $\bar{3}$ 1	tf 2 $\bar{3}$.1	
f 0 $\bar{3}$.2	tf 12.3	tf 21.3		ttf 02.2	tf 1 $\bar{3}$ 3	tf 2 $\bar{3}$.3	
m 0 $\bar{3}$.4	tf 13.3 (12.6)	m+ 22.4		tf 02.3	tf 1 $\bar{4}$ 2	m 2 $\bar{4}$.2	
tf 0 $\bar{3}$.6	ttf 12.11 (14.8)	m 22.6		f 03.2	tf 1 $\bar{4}$ 3 (1 $\bar{3}$ 6)	m+ 2 $\bar{4}$.4	
ttf 0 $\bar{4}$.3	F 11.14	ttf 22.8		m 03.4	m 1 $\bar{4}$ 7	m 2 $\bar{4}$.6	
f 0 $\bar{3}$.8 (0 $\bar{4}$.6)		F 22.10		tf- 03.6	m 1 $\bar{5}$.6	ttf 2 $\bar{4}$.8 (2 $\bar{5}$ 6)	
F 0 $\bar{3}$.10		F 22.12		m 03.8 (04.6)	tf 1 $\bar{5}$.8 (1 $\bar{3}$.11)	F 2 $\bar{4}$.10 (2 $\bar{3}$.11)	
tf 0 $\bar{3}$.12		F 2 $\bar{1}$.14		ttf 03.10	F 1 $\bar{5}$.10	F 2 $\bar{4}$.12 (2 $\bar{3}$.13)	
ttf 0 $\bar{3}$.14 (0 $\bar{1}$.15)				F 03.12	F 1 $\bar{2}$.14 (1 $\bar{5}$.11)	(2 $\bar{5}$.11)	
				tf 03.14 (01.15)			
	$\bar{1}$ k . l	$\bar{2}$ k . l			$\bar{1}$ k . l	$\bar{2}$ k . l	
	m 1 $\bar{2}$.2	f 2 $\bar{2}$.1			m 1 $\bar{1}$.1	f 2 $\bar{0}$.1	
	tf 1 $\bar{3}$.1	tf- 2 $\bar{2}$.2			tf 1 $\bar{2}$.1	tf 2 $\bar{1}$.1	
	tf- 1 $\bar{3}$.2	tf- 2 $\bar{3}$.2			tf 1 $\bar{2}$.2	tf 2 $\bar{1}$.2	
	tf 1 $\bar{3}$.3	tf 2 $\bar{3}$.3			tf 1 $\bar{2}$.3	tf 2 $\bar{1}$.3	
	tf- 1 $\bar{4}$.3 (13.6)	m+ 2 $\bar{4}$.4			tf 1 $\bar{3}$.3 (1 $\bar{2}$.6)	m 2 $\bar{2}$.2	
	ttf 1 $\bar{3}$.11 (15.8)	m 2 $\bar{4}$.6			m 1 $\bar{3}$.7	m 2 $\bar{2}$.4	
	F 1 $\bar{2}$.14	m 2 $\bar{4}$.8			m 1 $\bar{4}$.6	m 2 $\bar{2}$.6	
		m 2 $\bar{4}$.10			tf 1 $\bar{4}$.8 (1 $\bar{2}$.11)	ttf 2 $\bar{2}$.8 (2 $\bar{3}$.6)	
		F 2 $\bar{4}$.12			F 1 $\bar{4}$.10	m 2 $\bar{2}$.10 (2 $\bar{3}$.11)	
		tf 2 $\bar{1}$.14			F 1 $\bar{1}$.14 (1 $\bar{4}$.11)	F 2 $\bar{2}$.12 (2 $\bar{3}$.13)	
						(2 $\bar{5}$.11)	

Haut

Bas

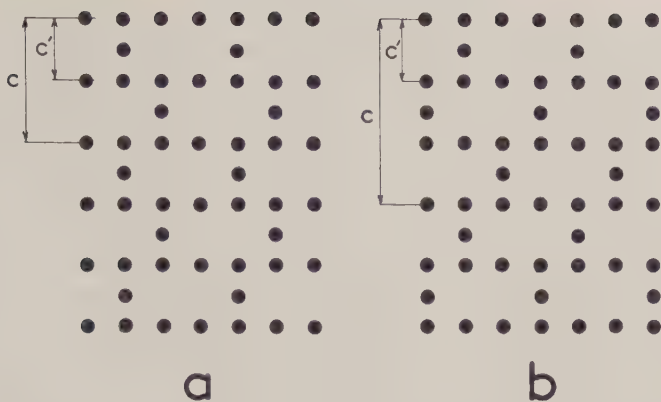


Fig. 25 - Projection des atomes de Cr sur un plan (11,0). (a) dans la structure trigonale Cr_2Te_3 ; (b) dans la structure rhomboédrique Cr_2Se_3 .

$$a = 6,812 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 12,070 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

Les paramètres de la base B8 sont alors :

$$a' \left(= \frac{a}{\sqrt{3}} \right) = 3,933 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c' \left(= \frac{c}{2} \right) = 6,035 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

D'où :

$$\frac{c'}{a'} = 1,5345 \pm 0,0010$$

4) - Isotypies.

Cr_2Te_3 est isotype de Cr_2S_3 trigonal décrit par JELLINEK (7). Nous avons vu comment la différence avec Cr_2Se_3 et Cr_2S_3 rhomboédriques réside dans un décalage différent des plans lacunaires alternant le long de l'axe $\vec{c}$ hexagonal. C'est ce qu'exprime bien la figure 25 empruntée à JELLINEK et qui représente la projection des atomes de chrome sur un plan (11,0), dans les deux types de structure.

IV - STRUCTURE DE Cr_3Te_4

Ce composé est préparé comme le précédent : les traitements thermiques à 1100°C se terminent par un refroidissement lent.

Cr_3Te_4 est isotype de Cr_3Se_4 . L'indexation (tableau 12) dans le système monoclinique d'un diagramme obtenu en chambre de GUINIER conduit aux paramètres de maille suivants (56) :

TABLEAU 12

Cr_3Te_4 - Diagramme en chambre de GUINIER. (*) $\text{CuK } \alpha_1 : \lambda = 1.54050 \text{ \AA}$.

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l	h'k' l' B8(a',c')	Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l	h'k' l' B8(a',c')
	obs.	cal.				obs.	cal.		
f-	0156	0156	002	00.1	tf(L)	2009	2002	400	20.0
tf	0161	0161	10 $\bar{1}$				2010	123	
tf	0166	0167	101				2011	10 $\bar{7}$	
f-	0419	0420	011		tff	2022	2027	220	20.0
tf+	0485	0484	103		m	2097	2095	31 $\bar{4}$	11.2
tf	0501	0501	200	10.0	f	2136	2135	40 $\bar{2}$	20.1
f-	0506	0507	110				2142	305	
m	0623	0622	004	00.2	f	2150	2149	024	11.2
m	0644	0645	20 $\bar{2}$	10.1	m	2171	2165	314	
F	0656	0656	11 $\bar{2}$				2171	22 $\bar{2}$	20.1
F	0657	0668	112				2181	402	
		0668	202		m	2195	2194	222	00.4
f	0731	0732	013		m-	2492	2490	008	
tff	0915	0915	21 $\bar{1}$		f	2582	2578	40 $\bar{4}$	20.2
tf-	0927	0927	211		f+	2628	2626	22 $\bar{4}$	
f+	1100	1100	20 $\bar{4}$	10.2	m-	2674	2671	404	
m	1116	1117	11 $\bar{4}$				2673	224	
m+(L)	1141	1141	114		tf	2831	2829	217	10.4
		1146	204		tf-	2977	2971	30 $\bar{7}$	
tf-	1177	1174	301				2973	11 $\bar{8}$	
tf	1215	1215	21 $\bar{3}$				2977	32 $\bar{3}$	
tf	1452	1450	30 $\bar{3}$		f	3338	3333	40 $\bar{6}$	20.3
F-	1508	1508	310	11.0	f	3397	3393	22 $\bar{6}$	
m	1526	1526	020		f	3468	3462	226	20.3
tf-	1648	1646	31 $\bar{2}$	11.1			3472	406	
tf-	1829	1826	21 $\bar{5}$				3473	031	
f+	1867	1866	20 $\bar{6}$	10.3	tf-(L)	3540	3529	420	21.0
f+	1893	1890	11 $\bar{6}$				3532	019	
m	1923	1924	116				3537	12 $\bar{7}$	
tf	1934	1936	206		f-	3640	3637	51 $\bar{2}$	21.1
					f-	3662	3661	42 $\bar{2}$	

TABLEAU 12 (suite)

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l	h'k'l' B8(a',c')	Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l	h'k'l' B8(a',c')
	obs.	cal.				obs.	cal.		
		3669	325				4191	514	
f+(L)	3706	3695	512	21.1			4193	134	21.2
		3708	422				4198	424	
		3709	132		f-	4366	4356	309	
		3721	132				4368	1,1,10	10.5
f	3935	3928	318	11.4			4371	417	
f	4021	4016	028		f-	4430	4426	1,1,10	10.5
		4029	505				4449	2,0,10	
f	4069	4067	318	11.4	f-	4496	(4470)	228	20.4
		4075	514	21.2			4498	327	
tf	4108	4105	424	21.2			4505	600	30.0
f-	4172	4170	134		f	4554	4561	330	
		4174	505				4563	228	20.4
f(L)	4195	4187	309						

$$10^4 \sin^2 \theta = 125,15 h^2 + 381,6 k^2 + 38,9 l^2 + 2,9 hl$$

$$a \sim a' \sqrt{3} ; b \sim a' ; c \sim 2c'. \text{ Règle observée : } h + k + l = 2n$$

$$a(\sim a' \sqrt{3}) = 6,89 \text{ \AA}$$

$$b(\sim a') = 3,94 \text{ \AA}$$

$$c(\sim 2c') = 12,35 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91^\circ 11'$$

La comparaison des tableaux 2 et 12 montre assez l'analogie des indices et dans une large mesure celle des intensités relatives. On retrouve la règle $h + k + l = 2n$ (maille I). La radiation $\text{CuK}\alpha_1$ donne un diagramme de Cr_3Te_4 très dense mais la finesse des raies et la précision des pointés expliquent le succès de l'indexation. Le volume de la pseudo-maille B8 est $V' = 83,8 \text{ \AA}^3$. Nous verrons qu'au voisinage de la composition stoechiométrique " CrTe " on atteint un volume $V' = 86,75 \text{ \AA}^3$. Cette contraction de maille est en accord avec la nature lacunaire de la structure de Cr_3Te_4 .

(*) On observe en outre deux raies, très faibles et floues, dues à la radiation harmonique $\lambda/2$ réfléchiée par deux groupes de plans : $(20\bar{4})$, (204) , $(11\bar{4})$ et (114) d'une part ; (310) et (020) d'autre part.

Les figures 14 et 15 sont encore valables pour Cr_3Te_4 , à condition de remplacer Se par Te. Dans l'hypothèse centrosymétrique, les positions atomiques dépendent de six paramètres. A défaut d'un calcul de raffinement, nous pouvons admettre que les positions exactes, comme pour Cr_3Se_4 , s'écarteront peu du schéma idéal suivant :

$$I \ 2/m \ (C_{2h}^3) \ (0,0,0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$$

$$2\Box \quad \text{en } 2(a) \quad 0,0,0$$

$$2 \text{Cr}_I \quad \text{en } 2(c) \quad 0,0,\frac{1}{2}$$

$$4 \text{Cr}_{II} \quad \text{en } 4(i) \pm (x_1, 0, z_1) \quad \text{avec } x_1 \sim 0 \quad z_1 \sim \frac{1}{4}$$

$$4 \text{Te}_I \quad \text{en } 4(i) \pm (x_2, 0, z_2) \quad \text{avec } x_2 \sim \frac{1}{3} \quad z_2 \sim \frac{7}{8}$$

$$4 \text{Te}_{II} \quad \text{en } 4(i) \pm (x_3, 0, z_3) \quad \text{avec } x_3 \sim \frac{1}{3} \quad z_3 \sim \frac{3}{8}$$

Cet ordre lacunaire est confirmé par la distribution des taches de sur-structure sur les diagrammes de monocristaux. De plus, la phase Cr_3Te_4 présente un domaine homogène étendu, probablement aussi important que celui de Cr_3Se_4 .

V - STRUCTURE DE Cr_7Te_8

La préparation de Cr_7Te_8 se termine par un refroidissement brutal à l'air à partir de 700°C .

L'étude d'un monocristal révèle une maille monoclinique analogue à celle de Cr_7Se_8 . On établit l'isotypie complète de ces deux composés par l'étude simultanée des diagrammes de poudres et des clichés d'oscillation.

L'indexation (tableau 13) du diagramme en chambre de GUINIER montre bien l'analogie avec Cr_7Se_8 (tableau 5). Les paramètres de maille sont (56) :

$$a(\sim 2a'\sqrt{3}) = 13,81 \text{ \AA}$$

$$b(\sim 2 a') = 7,97 \text{ \AA}$$

$$c(\sim 2 c') = 12,47 \text{ \AA}$$

$$\beta = 90^\circ 41'$$

Le cristal étudié se présente en un bâtonnet prismatique de 0,5mm de long, à base hexagonale. La période trouvée le long de l'axe du prisme ($7,92 \text{ \AA} \neq 2a'$) montre qu'il s'agit d'un axe $\bar{b}$. L'indexation des taches d'oscillation, à partir de la maille B8, conduit à la maille monoclinique précédente dont nous précisons les paramètres à l'aide du diagramme de poudre. Les faces du prisme sont des plans (201), (100) et (001).

TABLEAU 13

Cr_7Te_8 - Diagramme en chambre de GUINIER. $\text{CuK}\alpha_1$: $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		hkl (maille F)	h'k'l' B8(a',c')	$h_1k_1l_1$ (maille C)	Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		hkl (maille F)	h'k'l' B8(a',c')	$h_1k_1l_1$ (maille C)
	obs.	cal.					obs.	cal.			
tf	0152	0152	002	00,1	001	ttf(L)	1639	1636	$71\bar{1}$		$71\bar{3}$
								1639	622	11,1	$62\bar{4}$
tf-	0160	0161	$11\bar{1}$		110			1639	042		$04\bar{1}$
								1641	$53\bar{1}$		$53\bar{2}$
tf-	0161	0162	111		$11\bar{1}$			1643	711		$71\bar{4}$
tf	0410	0410	311		$31\bar{2}$	ttf	1806	1802	$51\bar{5}$		510
f	0494	0493	400	10,0	$40\bar{2}$	f	1857	1852	$40\bar{6}$	10,3	401
		0495	220		$22\bar{1}$	f	1862	1861	$22\bar{6}$		222
f+	0610	0610	004		002	m	1877	1874	226		$22\bar{4}$
m	0641	0641	$40\bar{2}$	00,2	$40\bar{1}$			1878	406		$40\bar{5}$
F	0645	0645	$22\bar{2}$	10,1	220	tf	1983	1979	440	02,0	$44\bar{2}$
F	0649	0649	222		$22\bar{2}$			1988	$11\bar{7}$		113
		0649	402		$40\bar{3}$	f+	2080	2074	335		$33\bar{4}$
f-	0715	0718	313		$31\bar{3}$			2077	$62\bar{4}$	11,2	$62\bar{1}$
tf	0906	0903	511		$51\bar{3}$	f+	2099	2097	044		$04\bar{2}$
		0905	$13\bar{1}$		130			2102	624		$62\bar{5}$
		0906	131		$13\bar{1}$	f-	2117	2114	$80\bar{2}$	20,1	$80\bar{3}$
m-	1094	1094	$40\bar{4}$	10,2	400			2127	$44\bar{2}$		$44\bar{1}$
m	1100	1100	$22\bar{4}$		221	m	2133	2131	802		$80\bar{5}$
m	1110	1108	600		$60\bar{3}$			2136	442		$44\bar{3}$
		1109	224	10,2	$22\bar{3}$	m-	2443	2440	008	00,4	004
		1111	404		$40\bar{4}$	f-	2568	2563	$80\bar{4}$	20,2	$80\bar{2}$
f-	1200	1198	$51\bar{3}$		$51\bar{1}$			2572	208		$20\bar{5}$
								2572	535		$53\bar{5}$
tf-	1418		?					2573	715		$71\bar{6}$
tf	1427		$\text{Cr}11,0$			f	2582	2581	$44\bar{4}$	20,2	440
tf-	1445	1452	$33\bar{3}$		330	f	2602	2595	640	20,2	$64\bar{3}$
F	1480	1480	620	11,0	$62\bar{3}$			2597	804		$80\bar{6}$
m	1487	1487	040		040			2598	444		$44\bar{4}$
		1483	424		$42\bar{4}$						
		1489	$20\bar{6}$		202						

$$10^4 \sin^2 \theta = 30,78 h^2 + 92,92 k^2 + 38,125 l^2 + 0,53 hl$$

$$\text{R\`egle observ\`ee} \begin{cases} h + k = 2n \\ k + l = 2n \\ (l + h = 2n) \end{cases}$$

$$\text{Maille F : } a \sim 2a'\sqrt{3} ; b \sim 2a' ; c \sim 2c'$$

TABLEAU 14

Monocristal de Cr_7Te_8 : diagramme d'oscillation autour
d'un axe $\bar{b}$; couche $n = 1$.

Côté gauche		Côté droit	
$h\ 1\ 1$	$h\ \bar{1}\ 1$	$h\ 1\ 1$	$h\ \bar{1}\ 1$
tf 31 $\bar{3}$	tf 3 $\bar{1}\bar{3}$	tf $\bar{1}15 ; 115$	f $\bar{1}\bar{5}, 1\bar{1}5$
tf 51 $\bar{3}$	tf 5 $\bar{1}\bar{3}$	f 117	tf $1\bar{1}7$
tf 91 $\bar{3}$	tf- 9 $\bar{1}\bar{3}$	tf 119	tf- 3 $\bar{1}9$
tf- 91 $\bar{5}$	tf- 11, $\bar{1}, \bar{3}$	tf 319	tf 3, $\bar{1}, 11$
tff 11, 1, $\bar{5}$	tf 11, $\bar{1}, \bar{5}$	f 3, 1, 11	tf 5, $\bar{1}, 11$
tff 15, 1, 5	tf- 17, $\bar{1}, 5$	tf- 5, 1, 11	tf- 7, $\bar{1}, 11$
		tf 7, 1, 11	tf 11, $\bar{1}, 9 ; 9, \bar{1}, 11$
		tf 11, 1, 9 ; 9, 1, 11	tf- 7, $\bar{1}, 13$
		tf- 7, 1, 13	tf 13, $\bar{1}, 9$
		tf- 13, 1, 9	tf- 15, $\bar{1}, 17 ; 9, \bar{1}, 13$
		tf- 9, 1, 13 ; 15, 1, 17	

Nous indiquons à titre d'exemple (tableau 14) les taches de la ligne de couche $n=1$ observées sur un diagramme d'oscillation(*) d'amplitude 21° autour de l'axe $\bar{b}$. Toutes ces taches sont dues à la surstructure lacunaire.

L'indexation laisse inexplicées quelques taches très faibles, d'allure anormale, sur les couches $n = 0$ et $n = 2$. Ces taches proviennent d'un petit cristal, en position de macle, visible à la loupe à une extrémité du prisme.

En ce qui concerne le diagramme de poudre, nous avons limité le tableau aux 34 premières raies. Au-delà, le grand nombre d'indices possibles rend l'indexation peu probante. De toute façon l'étude du monocristal était ici nécessaire pour expliquer le diagramme de poudre de Cr_7Te_8 . Elle confirme indirectement la validité de la structure isotype établie pour Cr_7Se_8 .

Les figures 16 et 17 sont valables pour Cr_7Te_8 si l'on remplace Se par Te. Il en est de même des positions atomiques idéales, probablement très proches des positions vraies, et qui, dans l'hypothèse centrosymétrique et en description F s'écrivent :

$$F\ 2/m \left(0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right) +$$

(*) Ces diagrammes se prêtent mal à la reproduction photographique en raison de la présence des taches de surstructure très faibles.

4 □	en	4(a)	0, 0, 0		
4 Cr _I	en	4(b)	0, $\frac{1}{2}$, 0		
4 Cr _{II}	en	8(e)	$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0 ; $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, 0		
8 Cr _{III}	en	8(h) ±	$(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4})$	avec y ~	$\frac{1}{4}$
8 Cr _{IV}	en	8(i) ±	(x, 0, z)	avec x ~	$\frac{1}{2}$ z ~ $\frac{1}{4}$
8 Te _I	en	8(i) ±	(x, 0, z)	avec x ~	$\frac{1}{6}$ z ~ $\frac{1}{8}$
8 Te _{II}	en	8(i) ±	(x, 0, z)	avec x ~	$\frac{2}{3}$ z ~ $\frac{1}{8}$
16 Te _{III}	en	16(i) ±	(x, y, z ; x, $\bar{y}$, z)	x ~ $\frac{5}{12}$ y ~ $\frac{1}{4}$ z ~	$\frac{1}{8}$

VI - STRUCTURE DE Cr_{1-ε}Te

Par trempe à partir de 700°C, nous préparons des produits dont la composition est proche de CrTe stoechiométrique. Mais, comme pour les séléniures, il reste toujours un peu de chrome en excès, visible sur les diagrammes de poudres, quand on met à réagir les éléments dans la proportion atomique $\frac{1}{1}$. La formule "CrTe" est une limite que nous n'avons jamais atteinte malgré des traitements thermiques variés comprenant une trempe des ampoules à partir de 1000°C.

L'indexation (tableau 15) d'un diagramme en chambre de GUINIER met en évidence une raie 00.1, interdite en structure B8 idéale et qui traduit encore un ordre lacunaire au moins monodimensionnel : les plans "pleins" de Cr et les plans lacunaires alternent selon l'axe $\bar{c}$, confirmant la non-stoechiométrie par défaut de chrome. En outre, comme pour Cr_{1-ε}Se, l'ordre tridimensionnel n'est pas exclu.

Pour un produit trempé à partir de 700°C, et préparé en faible quantité (0,9 g) nous déterminons les paramètres suivants (pseudo-maille B8) (56) :

$$a' = 4,0056 \pm 0,0004 \text{ \AA}$$

$$c' = 6,2435 \pm 0,0010 \text{ \AA}$$

Le rapport des axes est $\frac{c'}{a'} = 1,5587 \pm 0,0003$ et le volume de maille $V' = 86,755 \pm 0,030 \text{ \AA}^3$.

Cette maille est la plus grande jamais mentionnée dans la littérature pour "CrTe" ; les auteurs suivants ont trouvé :

TABLEAU 15

$\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$ - Diagramme en chambre de GUINIER. $\text{CuK } \alpha_1 : \lambda = 1,54050 \text{ \AA}$

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		$h'k'l'$ (B8)		Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		$h'k'l'$ (B8)
	obs.	cal.				obs.	cal.	
tf-	0154	0152	00.1		tff	~ 1967	1972	20.0
tf-	0162	0161	$10.1 \left(\frac{\lambda}{2}\right)$		f+	2087	2088	11.2
tff	~ 0276	0275	$10.2 \left(\frac{\lambda}{2}\right)$		m	2124	2124	20.1
tff	~ 0365	0370	$11.0 \left(\frac{\lambda}{2}\right)$		f	2433	2435	00.4
tff-	~ 0387				m	2582	2581	20.2
tff-	~ 0455	0466	$10.3 \left(\frac{\lambda}{2}\right)$		tff	2932	2928	10.4
f	0493	0493	10.0		m	3343	3342	20.3
tff-	~ 0529	0531	$20.1 \left(\frac{\lambda}{2}\right)$		tff	3461	3451	21.0
f+	0609	0609	00.2		m+	3607	3603	21.1
tF	0646	0645	10.1		m	3910	3914	11.4
F	1101	1102	10.2		m	4057	4060	21.2
tff-	~ 1371	1370	00.3		f	~ 4281	4298	10.5
tf-	1425		(Cr 11.0)		f	~ 4420	4437	30.0
F	1480	1479	11.0		tf	~ 4810	4821	21.3
m	1861	1863	10.3					

Maille B8 (a', c'): $10^4 \sin^2 \theta = 493,02 (h'^2 + h'k' + k'^2) + 152,20 l'^2$

Règle observée : $h'h'l'$ $l' = 2n$ (sauf pour les raies 00.1 et 00.3)

	$a'(\text{\AA})$	$c'(\text{\AA})$
· OFTEDAL, 1927 (51)	3,989	6,224
- HARALDSEN et NEUBER 1937 (52)	3,963	6,172
- JELLINEK, 1963 (56)	{ 3,995 3,997	{ 6,232 6,233

Comme pour $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$, les paramètres dépendent de la composition : les composés les plus riches en Cr ont les paramètres les plus élevés. Nos résultats confirment bien le fait que le composé stoechiométrique CrTe n'a jamais été obtenu; le produit que nous avons préparé en est le plus voisin.

VII - DISCUSSION - EXISTENCE D'UNE PHASE Cr_5Te_8

Les composés types décrits caractérisent chacun une phase, étendue à un certain domaine homogène dont le plus large est celui de Cr_3Te_4 . Les diagrammes de poudre, beaucoup moins nets que ceux des séléniures, ne permettent pas, pour le moment de préciser les limites des domaines homogènes.

Les difficultés de préparation des produits riches en chrome ont augmenté par rapport aux séléniures. Mais, comme pour $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$, le défaut de chrome dans $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$ dépend des conditions de refroidissement et le composé " CrTe " apparaît comme une limite aux températures élevées. Il ne semble pas d'ailleurs qu'il puisse se former effectivement et la trempe à partir de 1000°C donne un produit mal cristallisé (raies floues aux grands θ).

A l'opposé, en présence d'un excès de tellure, nous obtenons par refroidissement brutal à l'air à partir de 800°C , un produit de composition approximative $\text{Cr}_{0,62}\text{Te}$. Les raies de la base B8 ne manifestent aucun dédoublement monoclinique, mais la maille s'est contractée et les raies de surstructure de la phase trigonale Cr_2Te_3 ont disparu au profit de nouvelles raies faibles (tableau 16). Pour un produit préparé dans les mêmes conditions et de composition rigoureuse $\text{Cr}_{0,625}\text{Te}$ (Cr_5Te_8), on observe une légère déformation monoclinique (dédoublement des raies B8 11.4 et 11.6), mais on retrouve les mêmes raies de surstructure que pour $\text{Cr}_{0,62}\text{Te}$. On est donc en présence d'un ordre lacunaire original, caractérisant une nouvelle phase que nous désignons par la formule Cr_5Te_8 .

L'alternance selon $\tilde{c}$ des plans "pleins" de chrome et des plans lacunaires ne fait aucun doute (existence de la raie B8 00.1, avec une intensité relative renforcée par rapport à Cr_2Te_3). Les autres raies de surstructure révèlent un ordre tridimensionnel que nous avons tenté de préciser. Une maille hexagonale de paramètres $a = 2a'$ et $c = 2c'$ permet d'indexer toutes les raies faibles. L'accord entre les $\sin^2\theta$ observés et calculés est bon, sauf pour la raie "20.1" qui peut s'expliquer par une trace de Te en excès (raie 10.1 de cet élément) ; la raie "21.2" serait alors la raie 10.2 du tellure.

Pour l'échantillon obtenu par trempe à partir de 800°C en présence d'un excès de tellure, les valeurs précises des paramètres sont :

$$a (= 2a') = 7,820 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$c (= 2c') = 11,980 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

d'où :

$$\frac{c'}{a'} = 1,532 \pm 0,002$$

En attendant une vérification par l'étude d'un monocristal, nous proposons avec les réserves d'usage la structure de la figure 26 qui représente un plan lacunaire en chrome dans Cr_5Te_8 .

D'un point de vue formel, Cr_5Te_8 se déduit de Cr_7Te_8 par interversion, dans les plans lacunaires, des Cr et des lacunes : d'un plan lacunaire au suivant selon $\tilde{c}$, le chrome, dans Cr_5Te_8 , alterne en L, N, L, N... (fig. 18). Le modèle proposé réalise l'éloignement maximum des lacunes de chrome.

Remarquons que Cr_5Te_8 sort du cadre des composés étudiés jusqu'ici car il faut admettre que ce composé contient au moins un atome de chrome dans un état d'ionisation supérieur à 3. Une étude ultérieure par diffraction neutronique doit permettre de préciser les états d'ionisation.

TABLEAU 16

Cr_{0,62}Te - Diagramme en chambre de GUINIER. CuK α_1 : $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		hk,l	h'k'l' B8(a',c')	Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		hk,l	h'k'l' B8(a',c')
	obs.	cal.				obs.	cal.		
f-	0166	0165	00.2	00.1	tf	1712	1715	22.2	11.1
tff(L)	0170	0170	20.2 ($\frac{\lambda}{2}$)		m	2001	2000	20.6	10.3
tf	0171	0170	10.1		f-	2064	2066	40.0	20.0
tff(L)	0292	0294	20.4 ($\frac{\lambda}{2}$)		f	2208	2209	22.4	11.2
tff(L)	0387	0387	22.0 ($\frac{\lambda}{2}$)		m	2233	2231	40.2	20.1
tff	0428	0429	11.1		f-	2639	2638	00.8	00.4
m-	0518	0517	20.0	10.0			2646	30.6	
{ tff(L) ~	0558	0558	40.2 ($\frac{\lambda}{2}$)		f+	2729	2726	40.4	20.2
{ tf	0564	0558 (20.1)? (ou Te _{10,1})			tff	~3039	3025	11.8	
f-	0657	0659	00.4	00.2			3034	22.6	11.3
tF	0680	0681	20.2	10.1	tff	~3083	3083	41.3	
tff	0758	0758	11.3		tff	~3154	3155	20.8	10.4
tff	0948	0945	21.1				3163	31.6	
tf-	~1073	1069 (21.2) (ou Te _{10,2})			f	3555	3550	40.6	20.3
m	1178	1176	20.4	10.2	tf	3618	3616	42.0	21.0
tff	~1274	1275	21.3		m	3782	3781	42.2	21.1
tff	~1482	1484	00.6	00.3	f+	4188	4188	22.8	11.4
F	1550	1547	20.5		f+	4269	4259	50.5	
		1550	22.0	11.0			4276	42.4	21.2
					f	~4638	4639	20.10	10.5
							4647	42.5	
							4649	60.0	30.0

$$10^4 \sin^2 \theta = 129,15 (h^2 + hk + k^2) + 41,22 l^2$$

$$a = 2a' ; c = 2c'$$

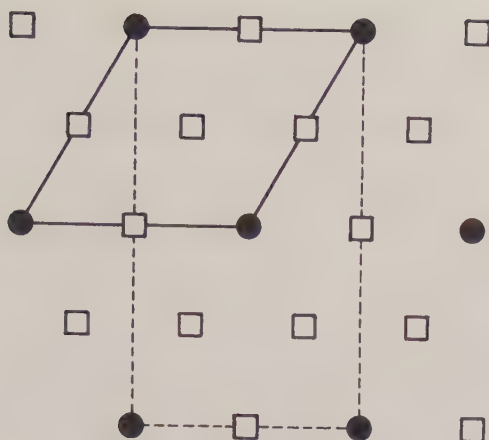


Fig. 26 - Cr_5Te_8 : schéma proposé d'un plan lacunaire en Cr. En trait plein, maille hexagonale ($a = 2 a'$) ; en pointillé, maille orthohexagonale.

CHAPITRE 5

ETUDE AUX RAYONS X DE COMPOSÉS ISOTYPES DE Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4

I - ORIGINE DES ISOTYPIES

La filiation à partir du type NiAs établit un lien entre toutes les structures décrites. Un autre caractère permanent est l'alternance toujours observée, selon l'axe $\bar{c}$ de la pseudo-maille B8, de plans "pleins" et de plans lacunaires en cations. Enfin, la proportion des lacunes, si elle ne suffit pas à déterminer le réseau de surstructure, explique certaines isotopies : la stabilité de l'édifice demande un éloignement maximum des lacunes les unes des autres et le nombre de solutions est très limité.

Ainsi, dans les composés M_7X_8 , les lacunes se répartissent dans chaque plan (001) suivant le schéma de la figure 18 et l'ordre tridimensionnel dépend du mode de décalage des plans lacunaires successifs. Ces différents modes sont énergétiquement très voisins : nous avons vu par exemple que Fe_7Se_8 (9) présente une structure «3c'» et une structure «4c'».

II - COMPOSES ISOTYPES BINAIRES M_3X_4

Lorsque le nombre de lacunes augmente et que l'on atteint la composition M_3X_4 , la maille plane de la figure 18 "gagne" une lacune au milieu de chaque arête et il ne reste selon $\bar{c}$ qu'un seul mode de décalage possible.

Ainsi s'explique la fréquence du type structural Cr_3Se_4 . Ce composé est isotype non seulement de Cr_3S_4 (7) et Cr_3Te_4 mais aussi de Fe_3Se_4 (8), Co_3Se_4 (11), Ni_3Se_4 (12) et V_3Te_4 (13). Pour les trois derniers composés, compte tenu des données expérimentales tout à fait analogues aux nôtres, la structure ne fait aucun doute bien que les publications citées n'en donnent pas une description complète. Nous devons également ranger dans ce type le composé métallique Ni_3Sn_4 (57).

Par ailleurs, nous avons préparé et étudié (58) les composés Ti_3Se_4 , Ti_3Te_4 et V_3Se_4 . Tous trois sont encore isotypes de Cr_3Se_4 et les deux derniers surtout présentent un large domaine d'homogénéité. Le tableau 17 donne, à titre d'exemple, les premières raies du diagramme de Ti_3Se_4 (fig. 27c).

1) - Etude comparée des sélénures M_3Se_4 isotypes.

Le tableau 18 contient les paramètres et le volume de la maille monoclinique centrée des composés M_3Se_4 isotypes, les éléments de transition M étant énumérés dans l'ordre croissant du numéro atomique Z. (*)

(*) Les sélénures de manganèse constituent un cas particulier : dans nos tentatives de préparation de Mn_3Se_4 nous n'avons pu obtenir que la structure cubique de type B1, décrite par BARONI (59) pour $\alpha\text{-MnSe}$.

TABLEAU 17

Ti_3Se_4 - Diagramme en chambre de GUINIER. $\text{CuK}\alpha_1$: $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l	h'k'.l' B8(a',c')	Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l	h'k'.l' B8(a',c')
	obs.	cal.				obs.	cal.		
f+	0163	0163	002	00.1	m+	2029	2025	022	11.1
f-	0183	0184	$10\bar{1}$				2026	$20\bar{6}$	10.3
f	0187	0188	101		tf-	2050	2046	$12\bar{1}$	
m	0504	0506	$10\bar{3}$				2050	121	
		0506	011				2047	$21\bar{5}$	
f-	0516	0518	103		F-	2072	2067	$11\bar{6}$	
f-	0578	0581	200	10.0			2074	206	10.3
tf	0610	0611	110		F-	2095	2091	116	
m+	0653	0653	004	00.2	f+	2135	2130	$10\bar{7}$	
F	0736	0736	$20\bar{2}$	10.1	tf-	2320	2325	400	20.0
F	0750	0752	202		m	2403	2402	$31\bar{4}$	11.2
tF	0767	0770	$11\bar{2}$		m-	2448	2450	314	
F	0778	0778	112		m	2471	2465	017	
m	0832	0833	013				2572	$40\bar{2}$	20.1
m	1088	1091	211		m-	2505	2504	402	
f+	1177	1175	105		m-	2515	2514	024	11.2
F-	1219	1218	$20\bar{4}$	10.2	F-	2601	2598	$22\bar{2}$	20.1
F+	1253	1250	204		F	2621	2614	222	
F+	1258	1255	$11\bar{4}$		tf	2839	2839	411	
F	1273	1271	114		m-	2951	2946	$40\bar{4}$	20.2
f+	1352	1354	301		m-	3011	3010	404	
f+	1402	1402	$21\bar{3}$				3017	$12\bar{5}$	
f-	1424	1426	213				3018	$21\bar{7}$	
tf	1475	1469	006	00.3	f	3041	3037	125	
f-	1658	1657	$30\bar{3}$		F-	3083	3080	$22\bar{4}$	20.2
tf-	1694	1693	303		m+	3114	3112	224	
tF+	1773	1773	310	11.0					
tF	1862	1862	020						

$$10^4 \sin^2 \theta = 145,3 h^2 + 465,4 k^2 + 40,8 l^2 + 2,0 hl$$

Règle observée : $h + k + l = 2n$. Maille I : $a \sim a'\sqrt{3}$; $b \sim a'$; $c \sim 2c'$

TABLEAU 18

Paramètres de la maille I des composés isotypes M_3Se_4 et confrontation des volumes de M_3Se_4 , MSe et M_2Se_3 .

M	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	$V(2M_3Se_4)$ (Å ³)	$V(2MSe)$ (Å ³)	$V(2M_3Se_4) - V(2MSe)$ (Å ³)	$V(2M_2Se_3)$ (Å ³)
Ti	6,40	3,57	12,04	90°42'	275,1	68,2	206,9	200,9 (15)
V*	6,24	3,47	11,95	91°49'	259,0	69,0	190,0	180,9***
Cr**	6,299 ± 0,002	3,607 ± 0,001	11,731 ± 0,003	91°52' ± 1'	266,42 ± 0,16	71,16 ± 0,14	195,26 ± 0,30	195,4 ± 0,4
Fe(8)	6,17	3,54	11,17	92°00'	243,8	67,7	176,1	
Co(11)	6,14	3,57	10,43	91°43'	228,5	60,5	168,0	
Ni(12)	6,197	3,634	10,464	90°47'	235,6	62,2	173,5	

* Les premières valeurs publiées (58) concernaient en fait un échantillon un peu plus pauvre en vanadium que le composé V_3Se_4 .

** Ces valeurs précisent et remplacent les valeurs approximatives déjà publiées (49).

*** D'après nos propres déterminations.

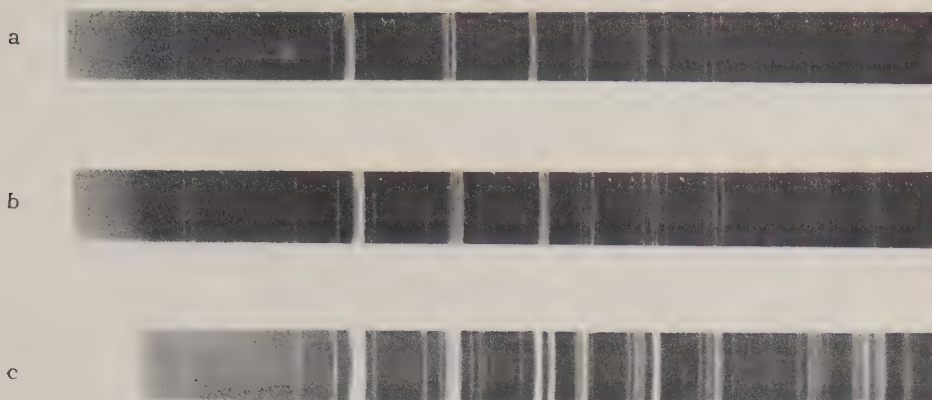


Fig. 27 - Diagrammes, en chambre de GUINIER, de composés isotypes; $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$.
(a) Cr_3Se_4 ; (b) TiCr_2Se_4 ; (c) Ti_3Se_4 .

Nous avons calculé en outre les volumes, rapportés à la maille B8, des composés " MSe "(*) ainsi que la différence $\Delta = V(2\text{M}_3\text{Se}_4) - V(2\text{MSe})$. Enfin nous indiquons les valeurs connues de $V(2\text{M}_2\text{Se}_3)$.

Les volumes M_3Se_4 présentent une variation très irrégulière en fonction de Z : ils décroissent dans la suite Ti, Cr, V, Fe, Ni, Co.

Mais on observe une corrélation remarquable : si l'on excepte le titane, cette loi de décroissance est la même pour MSe et pour Δ .

On ne peut alors attribuer les anomalies de volume à des distributions différentes de cations bi- et trivalents sur les deux sites cristallographiques disponibles, comme c'est le cas dans les spinelles normaux et inverses. Ces anomalies sont dues probablement à un effet de valence (champ cristallin ou covalence).

En ce qui concerne la différence Δ , on peut supposer, en première approximation, qu'elle représente $V(2\text{M}_2\text{Se}_3)$. La concordance est assez bonne pour $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$; elle est parfaite pour $\text{M} = \text{Cr}$. Mais on ne connaît pas de composés M_2Se_3 pour $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et l'on ne peut généraliser la confrontation.

2) - Etude comparée des tellurures M_3Te_4 isotypes.

Outre Cr_3Te_4 et Ti_3Te_4 , nous avons préparé et étudié les composés Co_3Te_4 et Ni_3Te_4 . Pour ces deux derniers, les raies s'indexent avec une maille hexagonale de type B8. Nous déterminons les paramètres suivants : (**)

(*) Pour $\text{M} = \text{Cr}$, on utilise les paramètres de Cr_{1-6}Se . Les autres valeurs proviennent de la littérature.

(**) En bon accord avec les résultats de HARALDSEN et al. (60) pour Co_3Te_4 et ceux de KLEMM et FRATINI (61) pour Ni_3Te_4 .

- pour Co_3Te_4 :

$$a' = 3,864 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c' = 5,371 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

- pour Ni_3Te_4 :

$$a' = 3,918 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c' = 5,358 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

La présence de la raie 00.1 révèle encore l'alternance selon $\vec{c}$ de plans pleins et de plans lacunaires en cations.

Dans l'étude du système Fe-Te, GRØNVOLD et al. (10) ne mentionnent aucun produit de composition Fe_3Te_4 ($\text{Fe Te}_{1,33}$), mais il est vraisemblable que la phase pseudo-hexagonale trouvée par ces auteurs dans le domaine Fe $\text{Te}_{1,40}$ - Fe $\text{Te}_{1,50}$ soit du type Cr_3Te_4 .

Le tableau 19 contient les paramètres et le volume de la maille monoclinique centrée des composés isotypes M_3Te_4 lorsque $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$. Pour $\text{M} = \text{Fe}$, on a indiqué le volume de la maille du composé isotype hypothétique déduit par extrapolation de $\text{FeTe}_{1,50}$ et $\text{FeTe}_{1,40}$. On a ajouté les paramètres des mailles B8 de Co_3Te_4 et Ni_3Te_4 et l'on a calculé les volumes des composés "MTe"(*) ainsi que la différence $\Delta = V(2\text{M}_3\text{Te}_4) - V(2\text{M Te})$.

On observe, pour les trois séries de volumes, la même loi de décroissance en fonction de Z que pour les volumes des sélénures. En ce qui concerne le chrome, on vérifie encore que Δ est voisin de $V(2\text{Cr}_2\text{Te}_3)$ expérimental = $242,5 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$.

Seul le titane fait toujours exception. Mais on doit admettre ici, r étant le rayon ionique, que $r(\text{Ti}^{2+}) > r(\text{V}^{2+})$ de même que $r(\text{Ti}^{3+}) > r(\text{V}^{3+})$. Au contraire, dans les sélénures, on avait $r(\text{Ti}^{2+}) < r(\text{V}^{2+})$ tandis que $r(\text{Ti}^{3+}) > r(\text{V}^{3+})$.

III - COMPOSES ISOTYPES TERNAIRES $\text{MM}'_2\text{Se}_4$ (62)

Le sulfure NiCr_2S_4 (7) est isotype de Cr_3S_4 . Par contre, les sélénures ternaires de ce type n'ont jamais été décrits.(**)

Nous avons effectué la synthèse de composés $\text{M Cr}_2\text{Se}_4$. La réaction est complète pour $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$. Au contraire, la phase ternaire attendue est mélangée à des traces d'une deuxième phase(***) lorsque $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$.

(*) Pour $\text{M} = \text{Cr}$, il s'agit du volume trouvé pour Cr_{1-x}Te . Les autres valeurs proviennent de la littérature.

(**) En 1952, HAHN et SCHRODER (63) signalent simplement une réaction partielle de Cr_2Se_3 sur MSe ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) avec formation de cristaux mixtes de structure NiAs .

(***) Nous ne sommes jamais parvenus à préparer la phase ternaire parfaitement pure malgré des traitements thermiques variés (trempes, recuits, etc.). Pour $\text{M} = \text{Mn}$, nous identifions la phase parasite : il s'agit de $\alpha\text{-MnSe}$ décrit par BARONI (59).

Dans tous les cas, la phase ternaire formée est isotype de Cr_3Se_4 . Le tableau 20 rassemble les paramètres des mailles monocliniques centrées. Comme chez les composés M_3Se_4 , l'isotypie apparaît immédiatement sur les tableaux de raies. Nous donnons à titre d'exemple celui de TiCr_2Se_4 (tableau 21). La juxtaposition (fig. 27) des diagrammes de Cr_3Se_4 , TiCr_2Se_4 , et Ti_3Se_4 montre assez l'étroite analogie de ces trois composés.

TABLEAU 19

Paramètres de maille des composés M_3Te_4 et confrontation des volumes de M_3Te_4 , MTe et M_2Te_3 .

M	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V(2M ₃ Te ₄) (Å ³)	V(2MTe) (Å ³)	$\Delta =$ $\frac{V(2\text{M}_3\text{Te}_4)}{V(2\text{MTe})}$ (Å ³)	V(2M ₂ Te ₃) (Å ³)
Ti	6,82	3,85	12,66	90°28'	332,4	81,8	250,6	242,5 ± 0,2
V(13)	3,736	3,754	12,521	91°26'	316,5	77,2	239,3	
Cr	6,89	3,94	12,35	91°11'	335,2	86,75	248,45	
Fe*					(291,5)	70,7	220,8	
Co	3,864		5,371		277,9	70,5	207,4	
Ni	3,918		5,358		284,9	73,9	211,0	

(*) Le volume de Fe_3Te_4 hypothétique est extrapolé à partir des volumes de $\text{Fe Te}_{1,40}$ et $\text{Fe Te}_{1,50}$ (10).

TABLEAU 20

Paramètres des mailles monocliniques centrées des composés isotypes MCr_2Se_4 .

M	Ti	V	Cr	(Mn)	Fe	(Co)	(Ni)
a(Å)	6,30	6,28	6,299	6,31	6,27	6,27	6,22
b(Å)	3,59	3,58	3,607	3,66	3,62	3,62	3,59
c(Å)	11,86	11,73	11,731	12,27	11,85	11,62	11,53
β	91° 27'	91° 18'	91° 52'	90° 35'	90° 49'	90° 45'	91° 00'

Les méthodes usuelles de diffraction ne permettent pas de déterminer les positions relatives de M et Cr dans les composés ternaires, car les facteurs de diffusion sont trop voisins.

Il est intéressant néanmoins de confronter certains paramètres de maille. Dans le cas du fer, en plus de FeCr_2Se_4 , nous avons préparé le composé

TABLEAU 21

TiCr₂Se₄ - Diagramme en chambre de GUINIER. CuK α_1 : $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$

Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l	h'k'.l' B8(a',c')	Iobs.	$10^4 \sin^2 \theta$		h k l	h'k'.l' B8(a',c')
	obs.	cal.				obs.	cal.		
f+	0170	0169	002	00, 1	m-	2070	2070	206	10, 3
tf	0189	0188	10 $\bar{1}$				2074	21 $\bar{5}$	
f	0197	0197	101		m-	2107	2105	11 $\bar{6}$	10, 3
f+	0504	0503	011		m	2152	2153	116	
tf	0519	0517	10 $\bar{3}$				2154	215	
f	0542	0541	103		tf	2165	2166	206	10, 3
m+	0676	0675	004	00, 2	f-	2247	2245	107	
F-	0752	0751	20 $\bar{2}$	10, 1	ttf	2343	2342	30 $\bar{5}$	
F	0773	0771	11 $\bar{2}$		ttf	2384	2383	123	
F-	0781	0783	202		m	2432	2434	31 $\bar{4}$	11, 2
F-	0788	0787	112		tf	2516	2517	024	
m	0842	0840	013		m-	2528	2528	017	
f+	1109	1109	211				2530	314	11, 2
f-	1226	1225	105				2530	40 $\bar{2}$	20, 1
m	1243	1242	20 $\bar{4}$	10, 2	m+	2593	2593	22 $\bar{2}$	
F	1269	1267	11 $\bar{4}$				2594	402	
F(L)	1304	1301	114		m+	2625	2625	222	
		1306	204		m+	2703	2707	008	00, 4
f-	1402	1401	301		tf	2911	2912	411	
f	1418	1415	21 $\bar{3}$		f	3007	3005	40 $\bar{4}$	20, 2
tf-	1520	1516	015		tf-	3066	3066	125	
		1519	006	00, 3	ttf	3072	3071	21 $\bar{7}$	
f	1690	1690	30 $\bar{3}$		f	3087	3083	22 $\bar{4}$	20, 2
F(L)	1806	1807	310	11, 0	f+	3130	3133	404	
F-	1842	1842	020		m-	3151	3147	224	
tf-	1954	1952	31 $\bar{2}$	11, 1	tf	3179	3183	217	
ttf	2011	2010	022		tf-	3242	3242	321	
ttf	2038	2037	121		ttf	3390	3393	316	11, 3

$$10^4 \sin^2 \theta = 149,6 h^2 + 460,4 k^2 + 42,2 l^2 + 4,0 hl$$

Règle observée : $h + k + l = 2n$. Maille I : $a \sim a'\sqrt{3}$; $b \sim a'$; $c \sim 2c'$

Fe_2CrSe_4 : il est également isotype de Cr_3Se_4 . On a ainsi quatre composés isotopes contenant Cr, Fe ou ces deux éléments. Les valeurs du paramètre c sont les suivantes :

Cr_3Se_4	FeCr_2Se_4	Fe_2CrSe_4	Fe_3Se_4 (8)
c (Å) 11,731	11,85	11,57	11,17

La valeur de c apparaît anormalement élevée dans FeCr_2Se_4 . Il est alors difficile de se représenter ce composé comme une simple "solution solide" de Cr_3Se_4 et Fe_3Se_4 : on a probablement à faire à un ordre des différents cations.

Nous interprétons le caractère semiconducteur de Cr_3Se_4 (cf. chapitre 7) par une distribution ordonnée des ions Cr^{2+} et Cr^{3+} . Par ailleurs dans " NiCr_2Se_4 ", des études de diffraction neutronique récentes (64) permettent, comme pour NiCr_2S_4 (65), de localiser les ions Ni^{2+} dans les plans lacunaires. On peut supposer par analogie que dans $\text{Cr}_3\text{Se}_4 = \square \text{Cr}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{Se}_4^{2-}$, les ions Cr^{2+} occupent aussi les plans lacunaires.

Nous ferons alors l'hypothèse suivante : les plans lacunaires sont peuplés d'ions Fe^{3+} dans Fe_3Se_4 et d'ions Fe^{2+} dans FeCr_2Se_4 . Dans ce dernier composé, les plans lacunaires sont relativement peu chargés et le relâchement de l'attraction électrostatique le long de l'axe c explique la valeur anormalement élevée du paramètre c. Cette hypothèse implique en outre que dans les sélénures, les rayons ioniques sont tels que $r(\text{Cr}^{2+}) < r(\text{Fe}^{2+})$, ce qui est tout à fait vraisemblable.

La diffraction des neutrons doit permettre de préciser directement la structure de ces différentes phases ternaires.

Enfin, dans la formule générale $\text{MM}'_2\text{Se}_4$, les substitutions possibles laissent prévoir un grand nombre d'autres composés ternaires isotopes (*) contenant les éléments Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Par contre, la structure B8 de base disparaît dès que l'on introduit dans le réseau un ion d'un métal étranger à cette liste. Ainsi les composés CuCr_2X_4 présentent la structure spinelle non seulement pour $\text{X} = \text{O}$, mais aussi $\text{X} = \text{S}$, Se ou Te (66).

IV - $\text{Cr}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$ (**)

Ce composé est isotype de Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 . Mais la déformation monoclinique est pratiquement imperceptible et l'on a exactement $a = b\sqrt{3}$. Les paramètres trouvés pour la maille centrée sont :

$$\begin{aligned} a(=a'\sqrt{3}) &= 6,533 \pm 0,004 \text{ Å} \\ b(=a') &= 3,772 \pm 0,002 \text{ Å} \\ c(=2c') &= 12,062 \pm 0,012 \text{ Å} \end{aligned}$$

(*) D'après nos expériences préliminaires, cette isotypie paraît s'étendre à certains tellurures $\text{MM}'_2\text{Te}_4$.

(**) TSUBOKAWA (67) puis LOTGERING et GORTER (68) ont étudié des solutions solides $\text{Cr Te}_{1-x}\text{Se}_x$, de type NiAs.

ceux de la pseudo-maille B8 :

$$a' = 3,772 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c' = 6,031 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

d'où :

$$\frac{c'}{a'} = 1,599 \pm 0,002$$

Le volume $V' = 74,3 \text{ \AA}^3$ est compris entre ceux des pseudo-mailles B8 de Cr_3Se_4 ($V' = 66,60 \text{ \AA}^3$) et Cr_3Te_4 ($V' = 83,8 \text{ \AA}^3$).

La faiblesse de la déformation traduit vraisemblablement une répartition désordonnée des anions Se^{2-} et Te^{2-} : on peut alors se représenter ce composé comme une simple "solution solide" de Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 .

V - CONCLUSION.

Lorsque les $3/4$ environ des sites octaédriques de la structure B8 sont occupés par des cations, l'édifice cristallin s'avère particulièrement stable. Le type d'ordre lacunaire que nous avons décrit est alors très général et présente à température ordinaire un domaine homogène étendu ; ce domaine s'élargit encore aux températures élevées comme en témoignent les trempes effectuées sur les séléniures de chrome (cf. chapitre 3).

La déformation monoclinique est liée à l'ordre des lacunes et au réarrangement électronique corrélatif des cations : les anions possèdent alors des entourages différents, tant du point de vue de l'encombrement que des actions électrostatiques. (*) De façon plus précise nos observations sur les séléniures et tellurures de chrome comme les études déjà publiées sur les systèmes Ti-Se (15), Co-Se (11), Ni-Se (12) montrent que la déformation est maximum à la composition M_3X_4 .

Cette déformation d'origine électrostatique est d'ailleurs moins générale chez les tellurures à caractère plus métallique : on ne décèle aucune déformation, par exemple, sur Co_3Te_4 et Ni_3Te_4 .

(*) Les forces électrostatiques ne peuvent présenter une symétrie ternaire que pour certaines compositions.

CHAPITRE 6

ETUDES MAGNÉTIQUES DE Cr_3Se_4 ET Cr_3Te_4

Nous avons étudié d'abord la susceptibilité magnétique(*) du composé Cr_3Se_4 , en fonction de la température, ainsi que sa structure magnétique par diffraction des neutrons(**).

I - ETUDE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DE Cr_3Se_4

La mesure de la susceptibilité χ_m est effectuée depuis la température de l'hélium liquide jusqu'à 1 100° K. La figure 28 représente la courbe $1/\chi_m$ en fonction de T. Cette courbe traduit un comportement antiferromagnétique, la température de Néel étant $T_N = 80^\circ \text{K}$.

La loi de Curie, $\frac{1}{\chi_m} = \frac{1}{C} T$, caractéristique du comportement paramagnétique, est bien vérifiée au-dessus de 270° K. Par contre, entre 80° K et 270° K (portion BD), on observe une anomalie de la courbe : la susceptibilité mesurée est plus faible que ne l'indique la loi de Curie.

La température de Curie paramagnétique, déterminée par l'intersection de la droite DE avec l'axe des T, est $\theta_p = -3^\circ \text{K}$. Elle est anormalement voisine de 0° K et traduit vraisemblablement l'existence d'interactions positives, superposées aux interactions négatives ; la diffraction des neutrons apportera des précisions sur ce point.

La constante de Curie mesurée (inverse de la pente de la droite DE) est $C = 6,52$. La valeur théorique(**), calculée dans l'hypothèse de 2 ions Cr^{3+} pour 1 ion Cr^{2+} et d'un moment orbital complètement bloqué, est $C_{\text{théo.}} = 6,75$, en assez bon accord avec la valeur expérimentale.

Nous laissons sans explication, pour le moment, l'anomalie de la courbe entre 80 et 270° K.

(*) Les mesures, effectuées au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, à Grenoble, sont dues à Monsieur PAUTHENET.

(**) Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été réalisés par MM. BERTAUT et ROULT au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

(***) $C = \frac{1}{2} S(S + 1)$; le nombre quantique de spin est $S = \frac{3}{2}$ pour Cr^{3+} et $S = \frac{4}{2}$ pour Cr^{2+} .

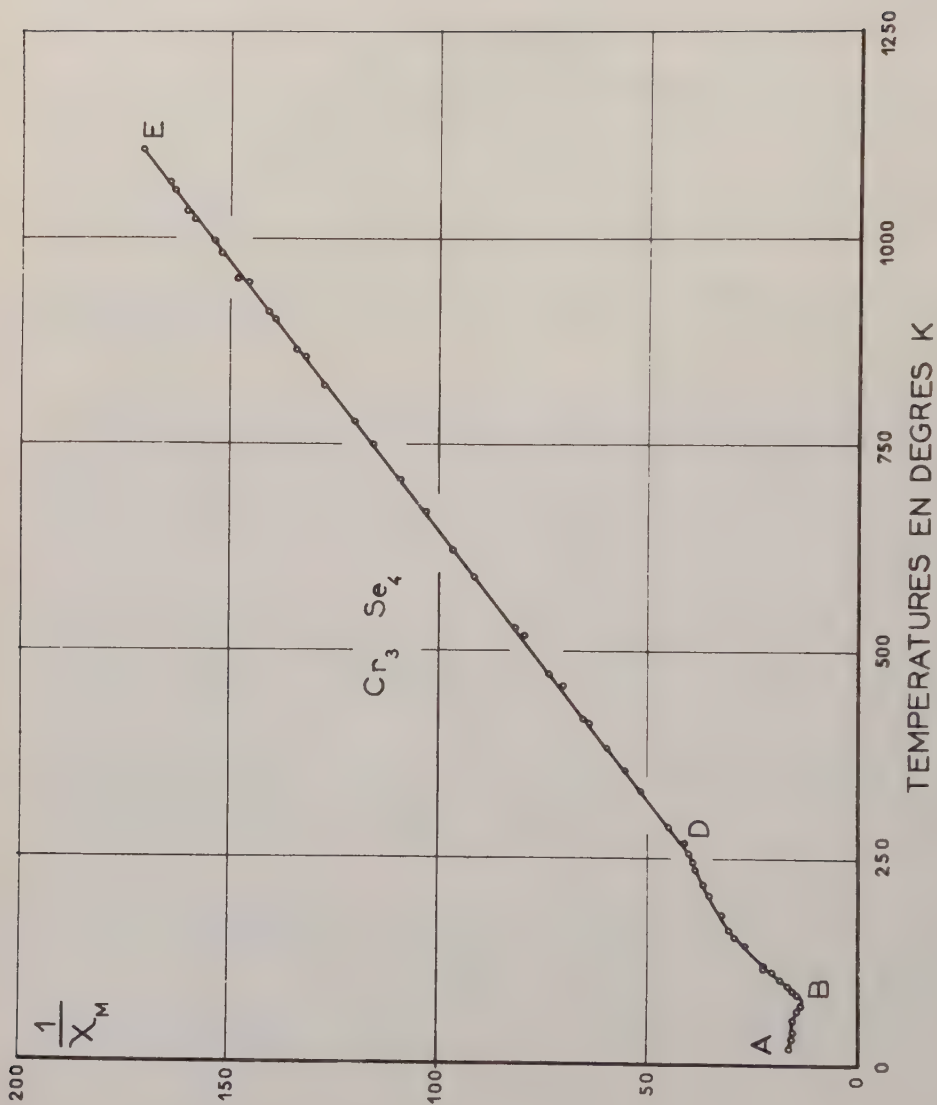


Fig. 28 - Susceptibilité magnétique de Cr_3Se_4 .

II - STRUCTURE MAGNETIQUE DE Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4

1) - Maille magnétique.

A la température de l'hélium liquide, des raies de surstructure magnétique apparaissent sur les diagrammes de diffraction des neutrons. On les indexe en doublant les paramètres a et c de la maille chimique. Ainsi, les paramètres de la maille magnétique sont :

$$a_m = 2 a (\sim 2 a' \sqrt{3}) = 12,598 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$b_m = b (\sim a') = 3,607 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c_m = 2 c (\sim 4 c') = 23,462 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91^\circ 52' \pm 1'$$

L'orientation relative des spins dans chaque plan «plein» de chrome est alors celle de la figure 29.

Des groupes d'atomes tels que MNP forment des zones d'interactions positives. La présence de ces îlots ferromagnétiques explique la valeur élevée, $\theta_p = -3^\circ \text{ K}$, de la température de Curie paramagnétique.

2) - Orientation relative des spins dans la maille.

Dans Cr_3Se_4 , le calcul définit quatre modes de propagation possibles, que nous désignons par A, B, C, D. Dans les modes A et B caractérisés par un vecteur $\vec{k} \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$, les spins seraient "en phase" dans les plans (101); dans les modes C et D caractérisés par $\vec{k} \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{\bar{1}}{2} \right)$ les spins seraient "en phase" dans les plans (10 $\bar{1}$). La figure 30 représente les modes C et D.

De plus, on trouve que les raies magnétiques permises sont telles que :

- dans les modes A et B : $h + l = 4n + 2$; soit : 101, 10 $\bar{3}$, 105, 30 $\bar{1}$, 303 ...

- dans les modes C et D : $h + l = 4n$; soit : 10 $\bar{1}$, 103, 10 $\bar{5}$, 301, 30 $\bar{3}$...

L'indexation permet de trancher entre les deux groupes de solutions AB et CD. En effet, on est capable d'évaluer, avec une précision de l'ordre de 1 à 2', la distance angulaire entre les maxima de deux raies voisines.

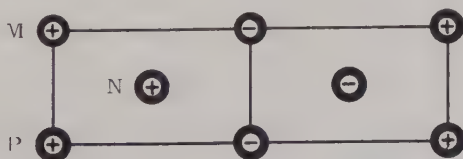


Fig. 29 - Cr_3Se_4 : orientation relative des spins dans un plan (001) "plein" de Cr.

Ainsi, entre les deux premières raies magnétiques, on mesure une distance $\Delta \theta = 2^\circ 9',5$.

Par le calcul, on trouve :

$$\Delta [(103) - (10\bar{1})] = 2^\circ 10',8$$

$$\Delta [(10\bar{3}) - (101)] = 2^\circ$$

De même, on calcule :

$$\Delta [(303) - (10\bar{3})] = 4^\circ 17',6$$

$$\Delta [(30\bar{3}) - (103)] = 4^\circ$$

pour $\Delta \theta$ observé = $4^\circ 3'$.

On a donc à faire en toute certitude aux raies $10\bar{1}$, 103 et $30\bar{3}$ et on peut éliminer les solutions A et B.

Pour trancher entre les modes C et D, on doit faire intervenir un calcul d'intensités.

Le facteur de forme magnétique de Cr^{2+} est connu (69). On obtient celui de Cr^{3+} par extrapolation. On peut ainsi calculer les intensités des raies magnétiques dans chacune des hypothèses C et D.

Les intensités observées et les intensités calculées dans le mode C sont en assez bon accord, sauf pour une raie observée, anormalement intense. On doit alors admettre la présence d'une certaine proportion du mode D.

Finalement, à la température de l'hélium liquide, la structure magnétique de Cr_3Se_4 est représentée par un couplage des modes C et D dans les proportions suivantes :

mode C: 92 % ; mode D: 8 %.

Cette proportion varie vraisemblablement avec la température. Dans l'azote liquide, seul le mode C paraît subsister. Au contraire, en abaissant la température au-dessous de $4,2^\circ \text{K}$, on doit s'attendre à un couplage C-D encore plus marqué.

3) - Orientation absolue des spins.

Quel que soit le mode, C ou D, les calculs d'intensité permettent de situer les vecteurs spins dans les plans $(10\bar{1})$. Il est commode de définir dans ces plans deux directions perpendiculaires, l'une parallèle à l'axe $\vec{b}$, l'autre parallèle à l'axe $\vec{a} + \vec{c}$. On repère l'orientation des spins dans les plans $(10\bar{1})$ par leur angle φ avec l'axe $\vec{a} + \vec{c}$.

On trouve $\varphi = 55 \pm 5^\circ$.

4) - Contribution du moment orbital.

Les intensités magnétiques calculées dans l'hypothèse d'un moment orbital complètement bloqué sont supérieures d'environ 9% aux intensités observées. On doit donc admettre un certain couplage entre le moment de spin et le moment orbital.

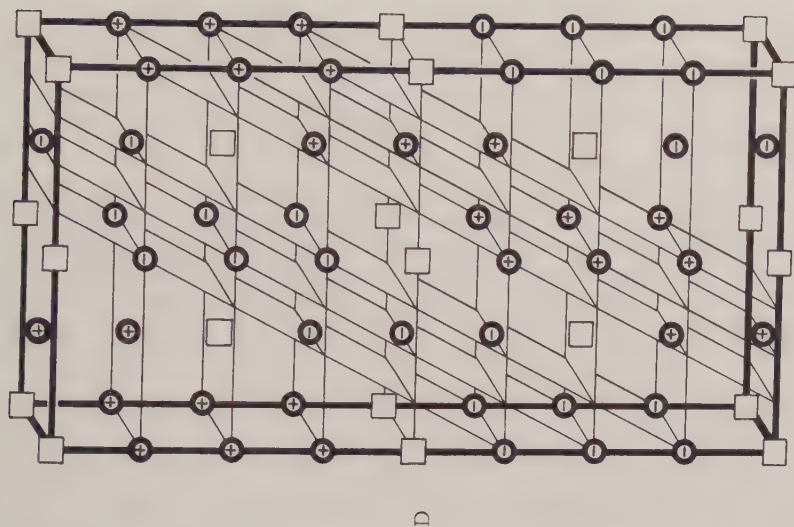
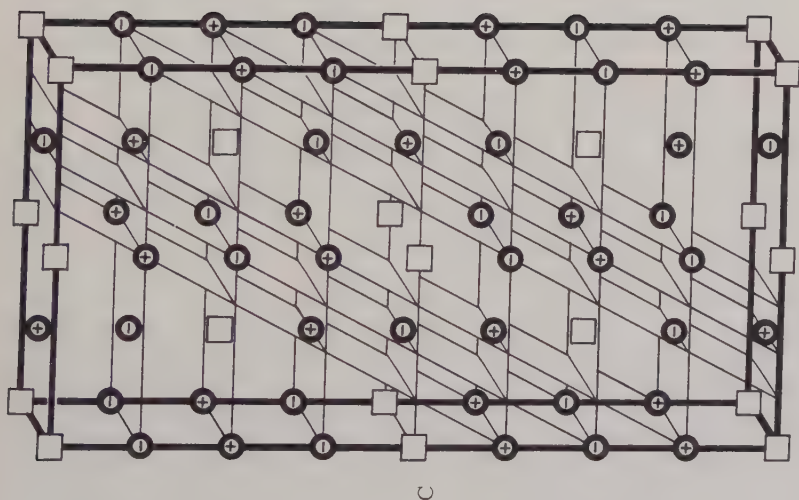


Fig. 30 - Structure magnétique de Cr_3Se_4 : orientation relative des spins dans les modes C et D. Seuls les atomes de Cr et les lacunes sont représentés. On a mis en évidence des plans de $\text{Cr}(101)$ formant des feuillets ferro-magnétiques.

Comme la couche 3d du chrome contient moins de 5 électrons (4 pour Cr^{2+} et 3 pour Cr^{3+}), le moment résultant est inférieur au moment de spin.

5) - Interactions positives.

La diffraction des neutrons s'avère impuissante à différencier les ions Cr^{2+} et Cr^{3+} dans Cr_3Se_4 . C'est à partir des substitutions isotypes observées (chapitre 5) et du caractère semiconducteur de Cr_3Se_4 (chapitre 7) qu'on peut localiser les ions Cr^{3+} dans les plans (001) "pleins" et les ions Cr^{2+} dans les plans (001) lacunaires.

Cette étude de diffraction des neutrons, par contre, permet non seulement de décrire un ordre antiferromagnétique des spins mais encore de mettre en évidence des interactions positives superposées aux interactions négatives. On a déjà noté la présence d'îlots ferromagnétiques tels que MNP (fig. 29). De plus, les plans $(10\bar{1})$ constituent des feuilletts ferromagnétiques qui se succèdent dans les modes C et D, selon le schéma suivant :

Alternance des plans :		$\square$	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Cr^{3+}	$\square$	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Cr^{3+}
Sens relatif des spins	mode C		-	+	-		+	-	+
	mode D		+	+	+		-	-	-

Dans le mode D, on est donc en présence d'interactions positives entre plans $10\bar{1}$ voisins, groupés 3 par 3.

6) - Remarque : structure magnétique de Cr_3Te_4 .

Une étude en cours (70) nous a déjà montré que Cr_3Te_3 est ferromagnétique à température ambiante. Aux basses températures (hélium liquide), la composante ferromagnétique des raies de diffraction de neutrons croît et se juxtapose à une composante antiferromagnétique analogue à celle observée dans Cr_3Se_4 ; il faut alors doubler les paramètres a et c pour définir la maille magnétique.

Au contraire, Cr_3S_4 (70) est purement antiferromagnétique.

Ainsi chez les composés Cr_3X_4 , les interactions ferromagnétiques augmentent en importance, dans la suite $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Cette observation est tout à fait en accord avec le comportement, décrit par CORLISS et al. (71), des composés Mn X_2 , pour $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$.

CHAPITRE 7

ETUDES DE CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

Les mesures effectuées portent sur des composés chrome-sélénium et chrome-tellure. La conductibilité électrique σ observée à la première montée de température n'est pas reproductible à la descente et les courbes $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ peuvent évoluer au cours de cycles thermiques successifs. Néanmoins, l'obtention d'un régime d'équilibre permet d'interpréter le comportement d'une phase, caractérisée par ailleurs aux rayons X. On décèle les modifications éventuelles de composition et de structure par des diagrammes effectués en chambre de GUINIER, à température ordinaire, avant et après les mesures.

I - COMPOSES CHROME-SELENIUM

1) - Résultats expérimentaux.

Dans Cr_7Se_8 (fig. 31a), comme dans Cr_3Se_4 (fig. 31b), la courbe AB représente la première montée de température. On décrit ensuite, dans les deux sens, le tronçon BC. Aucune évolution n'est perçue aux rayons X.

Une complication apparaît avec Cr_2Se_3 . La phase rhomboédrique présente un domaine homogène étroit, entouré à température élevée des domaines homogènes de la phase " Cr_3Se_4 " monoclinique. De plus, les composés rhomboédriques ont tendance à se détruire par chauffage. Nous avons étudié à la thermobalance le départ de sélénium, sous vide, d'un composé monoclinique et de deux composés rhomboédriques. Dans les trois cas, la perte de poids reste faible jusqu'à 800°C malgré le dépôt apparemment intense de sélénium sur les parois du tube laboratoire. Pourtant, avec Cr_2Se_3 rhomboédrique, cette perte de poids est un peu plus sensible lorsque la teneur en chrome est plus élevée que ne l'indique la formule type. Enfin, d'autres facteurs d'instabilité interviennent comme le pastillage de la poudre.

Ainsi, au cours d'une montée de température AB (fig. 31c) nous observons vers 650°C , à partir d'un composé Cr_2Se_3 rhomboédrique ($\text{Cr}_{0,68}\text{Se}$ à l'analyse chimique) un départ massif de sélénium conduisant à la phase $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$. Le tronçon BC (fig 31c), reproductible dans les deux sens, représente le comportement de $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$. La phase ainsi obtenue est particulièrement pure : d'une part la raie 11.0 du chrome libre est à peine perceptible sur les diagrammes X, d'autre part il ne subsiste aucune trace de la phase non identifiée qui contaminait(*) également toutes nos synthèses de $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$ à partir des éléments.

(*) cf. Chapitre 3.

Dans le cas de la figure 31d, nous partons d'un composé " Cr_2Se_3 monoclinique" obtenu par trempe, à partir de 800°C , en présence d'un excès de sélénium (sa teneur en chrome est un peu inférieure à celle de la formule type). La conductibilité se stabilise selon DC après une première montée AB. C'est seulement à l'issue de la deuxième montée que nous observons un départ important de sélénium. La courbe se stabilise alors sensiblement selon DE. Le produit final appartient à la phase Cr_2Se_3 rhomboédrique.

Les courbes DC et DE représentent respectivement les conductibilités de Cr_2Se_3 monoclinique et de Cr_2Se_3 rhomboédrique.

2) - Nature de la conduction.

Les conductibilités de Cr_7Se_8 et de Cr_{1-x}Se (courbes BC fig. 31a et 31c) sont de caractère métallique (coefficient de température très faible et négatif). Le comportement électrique sensiblement différent observé par d'autres auteurs sur " Cr Se " (72) est dû probablement à une contamination du produit par le chrome en excès ainsi que par la phase parasite rencontrée dans nos tentatives de synthèse de ce composé limite.

Les autres phases sont du type semiconducteur. Les pentes des droites stabilisées permettent de calculer des énergies d'activation. On trouve pour Cr_3Se_4 (courbe BC, fig. 31b): $E = 0,093 \text{ eV}$; cette valeur est sensiblement la même pour Cr_2Se_3 monoclinique (courbe DC, fig. 31d). Pour Cr_2Se_3 rhomboédrique, $E = 0,156 \text{ eV}$ (partie supérieure de la courbe DE, fig. 31d).

3) - Interprétation structurale.

Pour expliquer les différences de comportement observées, nous invoquerons le modèle, dû à VERWEY et al. (73),(74) de la magnétite Fe_3O_4 . Dans ce spinelle inverse, des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} coexistent sans ordre sur les sites octaédriques, donnant lieu à une conduction élevée en raison du facile transfert électronique entre les deux sortes d'ions ("hopping mechanism"). Au contraire, aux basses températures ($T < 119^\circ\text{K}$), Fe^{2+} et Fe^{3+} s'ordonnent en même temps que la conductibilité subit une chute brutale. Ce modèle a été vérifié aux rayons X (75) et par des mesures d'anisotropie magnétique (76). L'énergie d'activation est alors faible; la conductibilité est du type métallique. Au contraire, lorsque les cations ne manifestent qu'un seul état d'oxydation ou lorsqu'ils sont parfaitement ordonnés, il faut s'attendre à un comportement semiconducteur.

Dans cette hypothèse, on interprète la conductibilité de tous les séléniures étudiés.

Cr_2Se_3 rhomboédrique est semiconducteur car le chrome ne présente qu'un seul état d'oxydation.

Dans Cr_3Se_4 , le chrome existe dans deux états d'oxydation. Le caractère semiconducteur provient alors d'une répartition ordonnée des ions Cr^{2+} et Cr^{3+} sur des sites différents. Par analogie avec les résultats de diffraction neutronique portant sur $\text{Ni Cr}_2\text{S}_4$ (65) et " NiCr_2Se_4 " (64), on peut supposer que les ions Cr^{2+} et Cr^{3+} se trouvent respectivement, au même titre que Ni^{2+} et Cr^{3+} , dans les plans lacunaires et dans les plans "pleins". Cependant, l'énergie d'activation est plus faible pour Cr_3Se_4 qui contient à la fois des ions Cr^{2+} et Cr^{3+} que pour Cr_2Se_3 rhomboédrique qui ne contient que Cr^{3+} . Quant à la phase " Cr_2Se_3 monoclinique," elle présente en réalité un défaut de chrome par rapport à la formule type et possède encore deux sortes d'ions.

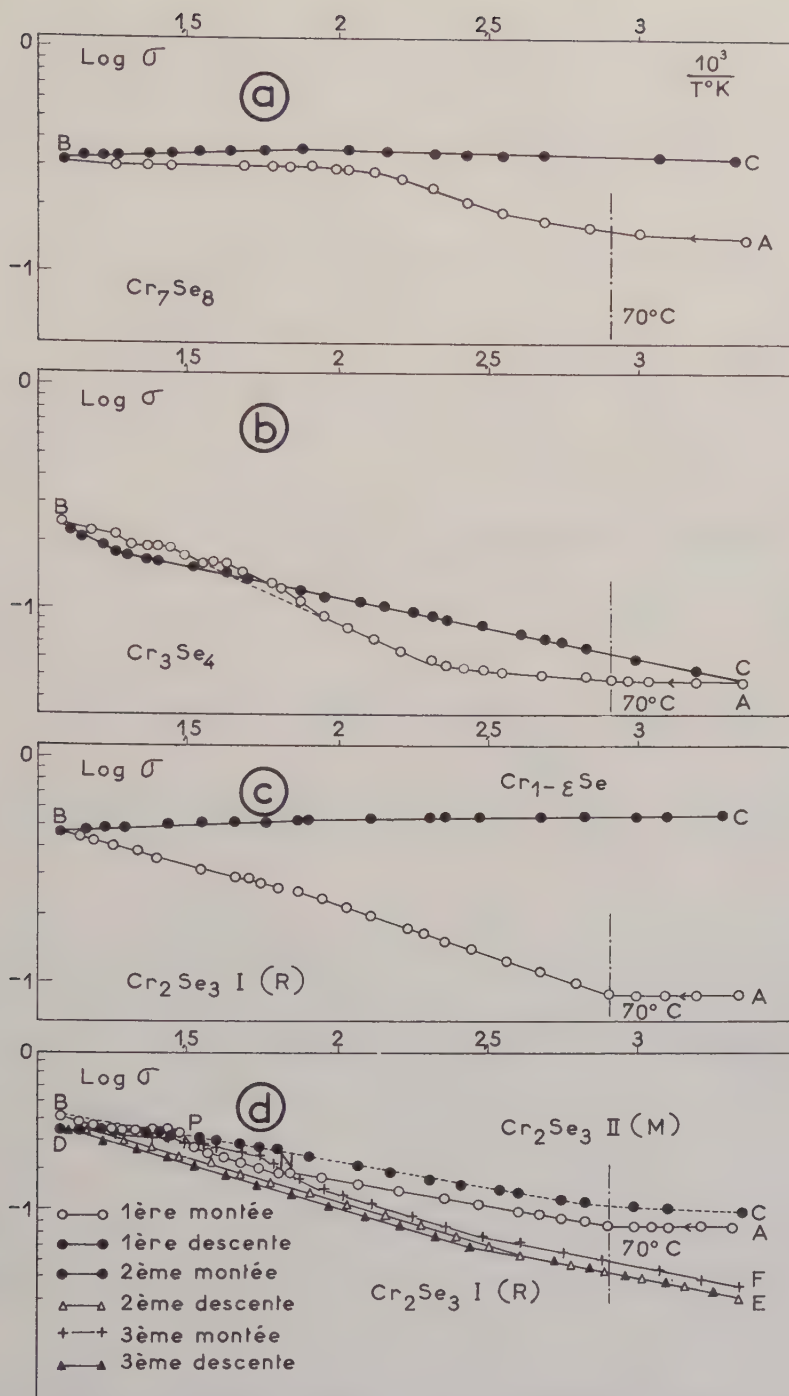


Fig. 31 - Conductibilité électrique des composés chrome-sélénium : courbes $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

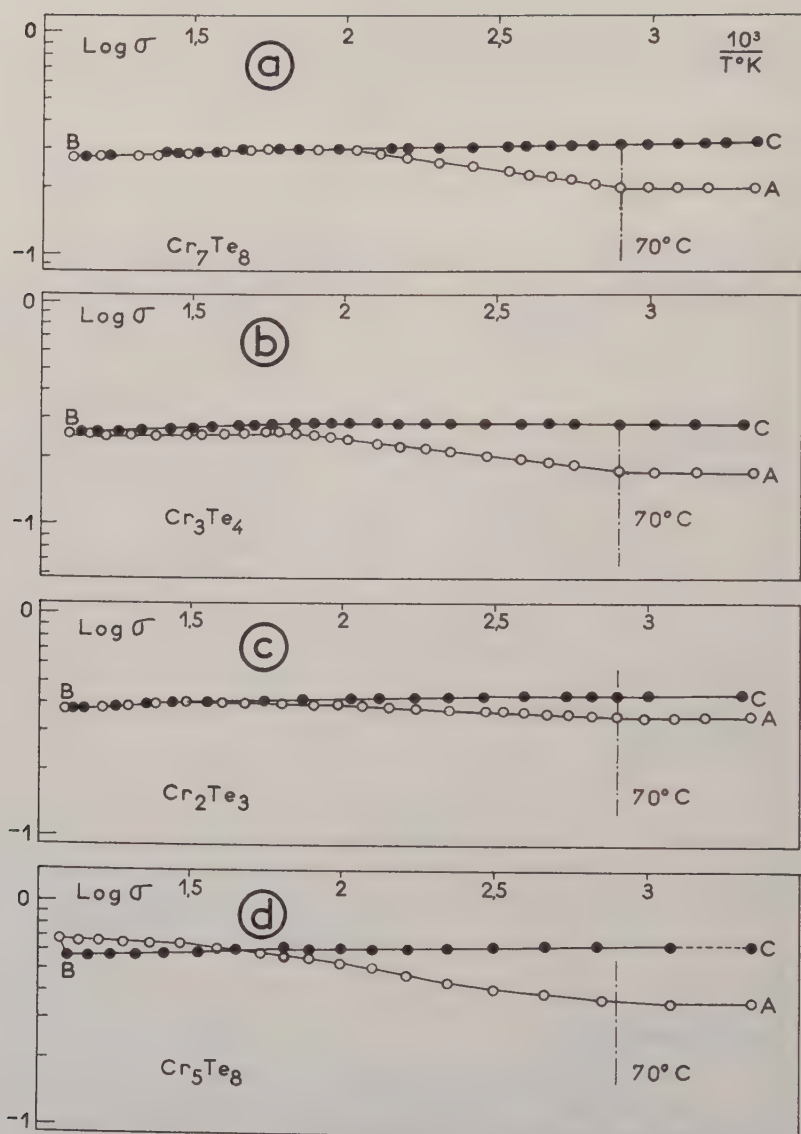


Fig. 32 - Conductibilité électrique des composés chrome-tellure : courbes $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Cr_7Se_8 et Cr_{1-x}Se sont des conducteurs de type métallique parce qu'un même site cristallographique, ou du moins ici un même plan (001), peut être peuplé d'ions de valences différentes. Dans Cr_7Se_8 , on doit admettre une répartition désordonnée d'ions Cr^{2+} et Cr^{3+} analogue à celle mise en évidence récemment pour les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} de la pyrrhotine Fe_7S_8 (77), conducteur métallique au-dessous de la température ordinaire (78). Le sulfure Cr_7S_8 (79) est également de type métallique.

II - COMPOSES CHROME-TELLEURE

Les mesures portent sur les composés Cr_5Te_8 , Cr_2Te_3 , Cr_3Te_4 , et Cr_7Te_8

1) - Résultats et interprétation (fig. 32).

Les courbes de première montée AB sont encore suivies d'un tronçon BC reproductible dans les deux sens. Dans tous les cas, nous observons un comportement de type métallique.

Nous avons expliqué la conductibilité des séléniures à l'aide d'un schéma typiquement ionique. Cette interprétation est maintenant en défaut et nous devons admettre que le caractère métallique du tellure prévaut dans la conduction, bien que la part ionique des liaisons soit suffisante dans les composés chrome-tellure pour provoquer l'ordre des lacunes, conformément à l'hypothèse de BERTAUT (4).

2) - Remarques sur les courbes transitoires.

Mis à part les cas extrêmes de changement de composition ou de structure, les courbes AB de première montée s'interprètent pour le moment avec les réserves déjà formulées (cf. chapitre 2) sur la signification de σ mesurée : le retard à l'équilibre est dû en partie, probablement, à une certaine évolution dans la texture de la pastille qui subit un tassage, sinon un certain frittage.

Il ne s'agit pas en tout cas d'un simple dégazage. En effet, après un premier cycle thermique, nous avons remis à l'air pendant 12 heures un échantillon de Cr_5Te_8 : dans les mesures suivantes, sous vide, nous n'observons pratiquement plus de retard à l'équilibre. Cette expérience montre en outre que le comportement à la première montée ne peut être imputé à une désorganisation du réseau de lacunes et que la conduction est purement électronique. Les études en cours doivent permettre d'expliquer la brisure observée vers 70°C sur les courbes de première montée (fig. 32). Il ne semble pas que cette brisure puisse être reliée à la température de Curie des tellurures, d'autant plus qu'elle se retrouve avec les deux formes de Cr_2Se_3 (fig. 31c et 31d)(*).

Finalement, la méthode simple utilisant des poudres comprimées s'avère suffisante pour donner, à défaut des valeurs absolues de la conductibilité, un régime d'équilibre permettant d'établir une loi de variation.

(*) Cette brisure a été observée récemment par KIEU VAN CON et SUCHET (80) dans une étude de conductibilité de composés chrome-tellure, au cours d'une montée de température jusqu'à 150°C .

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les techniques de diffraction des rayons X, de susceptibilité magnétique, de conductibilité électrique et de diffraction des neutrons, nous ont permis une étude structurale détaillée des systèmes chrome-sélénium et chrome-tellure, ainsi que de séléniures et tellures d'autres métaux de transition et de phases ternaires.

La non-stoechiométrie est de règle dans ces composés qui dérivent du type NiAs (B8), hexagonal, par des surstructures liées à l'ordre des lacunes octaédriques de cations et par d'éventuelles déformations du réseau.

Les phases que nous avons décrites présentent toutes un certain domaine homogène, plus ou moins étendu. Ce caractère, typique de la non-stoechiométrie, s'interprète facilement, ici, par la création ou au contraire le remplissage de certaines lacunes ; il en résulte une variation continue des paramètres de maille sans que l'édifice cristallin en soit fondamentalement transformé. Les domaines d'homogénéité sont séparés en général par des domaines biphasés.

Chaque phase est caractérisée par un composé type ; nous nous sommes attachés en particulier à mettre en évidence et à décrire chacun de ces composés types.

I - LE SYSTEME CHROME-SELENIUM

Dans ce système, nous avons trouvé à température ordinaire 4 phases caractérisées par les composés suivants : Cr_2Se_3 , Cr_3Se_4 , Cr_7Se_8 et Cr_{1-6}Se .

1) - Cr_2Se_3 - Rhomboédrique ; groupe d'espace $R\bar{3} (C_{3i}^2)$

La maille élémentaire rhomboédrique comporte deux unités Cr_2Se_3 et deux lacunes. La maille triple hexagonale est multiple de la pseudo-maille B8 (a' , c') ; ses paramètres, pour un composé $\text{Cr}_{0,669}\text{Se}$, sont :

$$a (= a'\sqrt{3}) = 6,2533 \pm 0,0004 \text{ \AA}$$

$$c (= 3c') = 17,316 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

Nous avons décrit les positions atomiques approchées.

Cr_2Se_3 est isotype de Cr_2S_3 rhomboédrique (7). Son domaine homogène, étroit, s'étend sensiblement, à température ordinaire de $\text{Cr}_{0,67}\text{Se}$ à $\text{Cr}_{0,68}\text{Se}$. Cr_2Se_3 rhomboédrique est semiconducteur. Son énergie d'activation est $E = 0,156 \text{ eV}$. Tout le chrome est à l'état de Cr^{3+} .

2) - Cr_3Se_4

a) - Structure chimique

Monoclinique ; groupe d'espace $I 2/m (C_{2h}^3)$

Les paramètres de la maille monoclinique centrée sont :

$$\begin{aligned} a (\sim a' \sqrt{3}) &= 6,299 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b (\sim a') &= 3,607 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c (\sim 2 c') &= 11,731 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ \beta &= 91^\circ 52' \pm 1' \end{aligned}$$

Nous avons déterminé avec précision les positions atomiques grâce à un raffinement par la méthode des moindres carrés. Le domaine homogène est très étendu à l'ambiante (de $\text{Cr}_{0,69}\text{Se}$ à $\text{Cr}_{0,80}\text{Se}$ environ). Il s'agrandit encore lorsqu'on élève la température ; ainsi, par trempe à partir de 800°C , nous avons préparé un composé $\text{Cr}_{0,64}\text{Se}$ appartenant au domaine homogène de Cr_3Se_4 , tandis que du côté riche en chrome ce domaine englobe alors la composition Cr_5Se_6 ($\text{Cr}_{0,833}\text{Se}$).

Cr_3Se_4 est isotype de Cr_3S_4 (7).

b) - Susceptibilité magnétique χ_m .

Les mesures ont été effectuées depuis $4,2^\circ\text{K}$ jusqu'à 1100°K . Cr_3Se_4 est antiferromagnétique. La température de Curie paramagnétique est $\theta_p = -3^\circ\text{K}$; la température de Néel $T_N = 80^\circ\text{K}$. La constante de Curie, $C = 6,52$, est voisine de la valeur calculée ($C_{\text{théo.}} = 6,75$) dans l'hypothèse de 2 ions Cr^{3+} pour un ion Cr^{2+} et d'un moment orbital complètement bloqué.

c) - Structure magnétique

Sur les diagrammes de diffraction des neutrons, les raies de surstructure magnétique qui apparaissent à la température de l'hélium liquide nous ont obligé à doubler la maille I selon $\vec{a}$ et $\vec{c}$.

Nous avons décrit, dans la maille magnétique, deux arrangements possibles de spins qui rendent compte des indices des raies magnétiques observées ; les intensités de ces raies nous ont conduit à admettre un couplage des deux modes. Dans les deux structures, les vecteurs spins sont situés dans les plans $(10\bar{1})$ et sont en phase dans ces plans. De plus, dans les plans (001) , ils forment des flots ferromagnétiques rendant possibles des interactions positives : nous avons expliqué ainsi la valeur de θ_p anormalement voisine de 0°K .

d) - Conductibilité électrique.

Nous avons montré que Cr_3Se_4 est semiconducteur, son énergie d'activation étant $E = 0,093 \text{ eV}$. Nous avons interprété ce comportement par la présence d'ions Cr^{2+} et Cr^{3+} ordonnés sur des sites cristallographiques différents ; les ions Cr^{2+} occupent probablement les plans lacunaires.

3) - Cr_7Se_8

a) - Structure chimique

Monoclinique ; groupe d'espace $F 2/m (C_{2h}^3)$.

Les paramètres de la maille à faces centrées sont :

$$\begin{aligned} a (\sim 2 a' \sqrt{3}) &= 12,664 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ b (\sim 2 a') &= 7,374 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ c (\sim 2 c') &= 11,979 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ \beta &= 91^\circ 15' \pm 2' \end{aligned}$$

Nous avons décrit les positions atomiques dans ce réseau F , après un raffinement par la méthode des moindres carrés. Le domaine homogène se situe, à l'ambiante, entre $\text{Cr}_{0,87}\text{Se}$ et $\text{Cr}_{0,90}\text{Se}$ environ. Cr_7Se_8 constitue un type nouveau d'ordre des lacunes qui occupent les noeuds du réseau de translation F . Nous avons montré comment diffèrent les composés lacunaires M_7X_8 suivant le mode de décalage des plans lacunaires selon $\vec{c}$.

b) - Conductibilité électrique

Nous avons observé pour Cr_7Se_8 une conductibilité de type métallique que nous avons interprétée par une distribution désordonnée d'ions Cr^{2+} et Cr^{3+} dans les plans(001)lacunaires : la conduction est due, comme dans la magnétite Fe_3O_4 (73) (74) au facile transfert électronique entre les ions voisins.

4) - $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$

a) - Structure chimique

Nous avons montré que le composé " CrSe " n'existe pas à température ordinaire. Dans les tentatives de synthèse, nous avons toujours obtenu un excès de chrome libre à côté d'une phase présentant un défaut de métal, la composition stoechiométrique CrSe n'étant qu'une limite à température élevée. Les diagrammes de poudre nous ont révélé de plus la présence fréquente d'une autre phase en faible proportion.

Dans la phase prépondérante $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$, ϵ est de l'ordre de 2 à 4%. Les plans lacunaires et les plans "pleins" de chrome alternent encore selon l'axe $\vec{c}$ de la structure de base B8.

Nous avons formulé l'hypothèse, pour une composition type $\text{Cr}_{23}\text{Se}_{24}$, d'une maille multiple de B8 et de paramètres $a = 2a'\sqrt{3}$; $c = nc'$.

Les paramètres de la base hexagonale B8 varient avec la composition, les produits les plus riches en Cr ayant les paramètres les plus élevés. Pour un composé obtenu par trempe à 700°C , nous avons trouvé :

$$\begin{aligned} a' &= 3,689 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c' &= 6,039 \pm 0,006 \text{ \AA} \end{aligned}$$

b) - Conductibilité électrique

Nous avons observé pour $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$ un comportement métallique que nous avons interprété comme pour Cr_7Se_8 , par une répartition désordonnée des deux types d'ions Cr^{2+} et Cr^{3+} sur des sites cristallographiques équivalents.

II - LE SYSTEME CHROME-TELLURE

Dans ce système nous avons mis en évidence 5 phases : Cr_2Te_3 et Cr_3Te_4 stables à température ambiante, Cr_7Te_8 , $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$ et Cr_3Te_8 obtenues par trempe à partir de 700-800°C.

Cr_3Te_8 et Cr_2Te_3 ne sont pas ferromagnétiques à l'ambiante, contrairement aux autres phases, plus riches en chrome.

Tous les tellurures préparés présentent une conductibilité électrique de type métallique. Compte tenu du caractère métallique du tellure, nous n'avons pu relier directement le comportement électrique à un ordre éventuel des différents cations.

1) - Cr_2Te_3 - Trigonal ; groupe d'espace $\text{P}\bar{3}1\text{c}$ (D_{3d}^2).

La maille élémentaire hexagonale contient 4 unités Cr_2Te_3 et 4 lacunes. Ses paramètres sont :

$$a (= a'\sqrt{3}) = 6,812 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c (= 2c') = 12,069 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Nous avons décrit les positions atomiques approchées. Cr_2Te_3 est isotype de Cr_2S_3 trigonal (7).

2) - Cr_3Te_4 - Monoclinique ; isotype de Cr_3Se_4 . Les paramètres de la maille centrée sont :

$$a (\sim a'\sqrt{3}) = 6,89 \text{ \AA} ; b (\sim a') = 3,94 \text{ \AA}$$

$$c (\sim 2c') = 12,35 \text{ \AA} ; \quad \beta = 91^\circ 11'$$

Les premiers résultats de diffraction neutronique nous ont obligé à admettre que, à 4,2°K, un ferromagnétisme prépondérant se juxtapose à un ordre antiferromagnétique analogue à celui observé dans Cr_3Se_4 .

3) - Cr_7Te_8 - Monoclinique ; isotype de Cr_7Se_8 .

Nous avons déterminé les paramètres de maille suivants :

$$a = 13,81 \text{ \AA} ; b = 7,97 \text{ \AA}$$

$$c = 12,47 \text{ \AA} ; \beta = 90^\circ 41'$$

4) - $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$

Nous avons montré que CrTe , comme CrSe , n'existe pas à température ambiante : dans les tentatives de synthèse nous avons toujours trouvé une phase présentant un défaut de chrome, associée à du chrome libre visible sur les diagrammes de poudre. La structure de la phase $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$ dérive du type B8 ; des plans "pleins" et lacunaires de chrome alternent selon $\bar{c}$.

Les paramètres de la base B8 de $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$, comme pour $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$, varient avec la température et leurs valeurs augmentent avec la teneur en chrome. Sur un échantillon de $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$ obtenu par trempe à partir de 700°C, nous avons trouvé des valeurs des paramètres plus élevées que toutes celles de la littérature :

$$a' = 4,0056 \pm 0,0004 \text{ \AA}$$

$$c' = 6,2435 \pm 0,0010 \text{ \AA}$$

5) Cr_5Te_8

Dans ce composé, pauvre en chrome, les plans "pleins" et lacunaires alternent encore selon l'axe $\bar{c}$ de la base B8. Nous avons proposé une maille hexagonale de paramètres $a(= 2 a') = 7,820 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $c(= 2c') = 11,980 \pm 0,007 \text{ \AA}$ et un arrangement des cations qui réalise l'éloignement maximum des lacunes. La composition Cr_5Te_8 nous a obligé à admettre la présence d'un atome de chrome au moins dans un état de valence supérieure à 3. Une étude de monocristaux devra vérifier la structure proposée et la diffraction de neutrons préciser l'état d'oxydation du chrome.

III - COMPOSES ISOTYPES DE Cr_3Se_4

L'isotypie observée entre Cr_3S_4 (7), Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 , ainsi que la grande étendue des domaines homogènes de ces phases nous ont conduit à une confrontation plus générale des séléniures et tellurures des métaux de transition présentant ce rapport atomique. Nous avons étudié ainsi une série de composés binaires et ternaires isotypes.

1) - Composés M_3Se_4

Nous avons trouvé que Ti_3Se_4 et V_3Se_4 sont isotypes de Cr_3Se_4 . En complétant nos résultats par les données de la littérature, nous avons pu établir alors une liste de composés isotypes M_3Se_4 , pour $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$.

2) - Composés M_3Te_4

Nous avons trouvé Ti_3Te_4 isotype de Cr_3Te_4 , comme V_3Te_4 (13). Lorsque $\text{M} = \text{Co}$ ou Ni , nous avons observé encore la raie 00.1 de la base B8 : les plans "pleins" et lacunaires en cations alternent selon $\bar{c}$. Fe_3Te_4 ne semble pas avoir été préparé jusqu'ici.

3) - Composés ternaires $\text{MM}'_2\text{Se}_4$

Nous avons effectué la synthèse de composés $\text{M Cr}_2\text{Se}_4$. La réaction est complète pour $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ou Fe ; la phase ternaire attendue est mélangée à des traces d'une deuxième phase quand $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. Dans tous les cas, la phase ternaire formée est isotype de Cr_3Se_4 . Nous avons déterminé les paramètres des mailles I.

La même structure s'étend probablement à de nombreuses phases ternaires $\text{MM}'_2\text{Se}_4$. Nous l'avons retrouvée avec Fe_2CrSe_4 . La confrontation des paramètres de maille de Cr_3Se_4 , FeCr_2Se_4 , Fe_2CrSe_4 et Fe_3Se_4 nous a permis de formuler l'hypothèse d'un ordre des différents cations dans FeCr_2Se_4 .

4) $\text{Cr}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$

Nous avons trouvé que ce composé est encore isotype de Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 . Mais la déformation monoclinique est imperceptible et la distribution des anions Se^{2-} et Te^{2-} est probablement désordonnée.

CONCLUSION

1) - Nous avons mis en évidence les différentes phases des systèmes chrome-sélénium et chrome-tellure. Chacune de ces phases est caractérisée par un type d'ordre lacunaire. La description des structures chimiques ne laisse une part d'hypothèse que pour $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$, $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$ et Cr_7Te_8 .

Cr_7Te_8 est un composé nouveau.

La structure commune à Cr_7Se_8 et Cr_7Te_8 constitue un type nouveau d'ordre lacunaire.

Nous avons montré que " CrSe " et " CrTe " ne sont que des formules limites aux températures élevées : toute étude physique de ces composés quasi stoechiométriques devra être précédée d'un contrôle radiocristallographique soigné et d'une définition rigoureuse des conditions de préparation.

2) - L'investigation détaillée des structures chimiques précédentes ouvre la voie, entre autres, aux études magnétiques. Des ordres complexes de spins peuvent s'établir à basse température comme en témoignent :

a) - la surstructure antiferromagnétique décrite pour Cr_3Se_4 et qui se dédouble en deux modes à 4,2° K.

b) - la composante antiferromagnétique qui se superpose au ferromagnétisme de Cr_3Te_4 à cette même température.

Les arrangements des spins mis en évidence confirment, pour les composés Cr-X , la tendance croissante au ferromagnétisme dans l'ordre $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$.

3) - Nous avons montré, lorsque $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, la généralité du type d'ordre lacunaire M_3Se_4 qui, dans une certaine mesure, s'étend aux composés M_3Te_4 . C'est ainsi que nous avons décrit les structures de Ti_3Se_4 , V_3Se_4 et Ti_3Te_4 , isotypes de Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4 . Nous avons étendu la généralisation à des composés ternaires $\text{MM}'_2\text{Se}_4$.

Toutes nos études, comme les confrontations avec les structures connues, vérifient largement l'hypothèse de BERTAUT (4) selon laquelle, dans les composés ioniques lacunaires, les lacunes doivent s'ordonner à température ordinaire.

Cette confirmation est d'autant plus probante que le caractère ionique des composés étudiés est loin d'être exclusif. Dans la structure B8, en effet, aux liaisons M-X s'ajoutent des interactions M-M entre atomes métalliques de plans c voisins. De plus, dans la suite $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, l'anion présente un caractère de plus en plus métallique.

4) - Les composés ternaires décrits, de formule $\text{M Cr}_2\text{Se}_4$ en particulier, isotypes de Cr_3Se_4 , constituent des composés nouveaux.

L'ordre des cations M^{2+} et M^{3+} , mis en évidence par des mesures de conductibilité électriques dans Cr_3Se_4 , s'étend probablement aux composés ternaires. La conductibilité électrique comme la diffraction des neutrons doivent nous révéler cet ordre éventuel. La diffraction des neutrons doit nous permettre en outre de décrire les structures magnétiques.

L'analogie de ces composés ternaires avec les spinelles AB_2X_4 est purement formelle. Il est remarquable néanmoins que l'on passe de la structure dérivée du type B8 à la structure spinelle dès que l'on introduit dans le réseau un ion d'un métal étranger à la liste : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Ainsi, les composés $CuCr_2X_4$ présentent la structure spinelle non seulement pour $X = O$ mais encore $X = S, Se$ ou Te (66).

En fait, la structure des composés AB_2X_4 doit dépendre de nombreux paramètres tels que :

a) - Les rayons ioniques ; ainsi $r(Fe^{2+}) > r(Ni^{2+})$: on explique alors que $FeCr_2S_4$ soit un spinelle tandis que la structure de $NiCr_2S_4$ dérive du type B8.

b) - L'électronégativité et la configuration électronique des cations.

c) - Le caractère plus ou moins polarisable et plus ou moins métallique de l'anion.

Dans ces conditions, il n'est pas possible d'énoncer une règle simple concernant l'apparition du type B8 parmi les composés ternaires AB_2X_4 . Cependant, compte tenu des substitutions possibles, nous pensons ouvrir la voie à l'étude de nombreux composés isotopes qui, s'ils n'ont pas tout l'intérêt physique immédiat des spinelles, en ont peut être la grande diversité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HAGG G., SUCKSDORFF I. - Z. phys. Chem., B 22(1933), p. 444.
- (2) BERTAUT E. F., Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist., 79 (1956), p. 276.
- (3) NEEL L. - Rev. Mod. Phys., 25(1953), p. 58.
- (4) BERTAUT E. F. - Acta Cryst., 6(1953), p. 557.
- (5) EWALD P. P. - Ann. Physik, 64(1921), p. 253.
- (6) BERTAUT F. - J. Phys. Radium, 13(1952), p. 449.
- (7) JELLINEK F. - Acta Cryst., 10(1957), p. 620.
- (8) OKAZAKI A., HIRAKAWA K. - J. Phys. Soc. Japan, 11(1956), p. 930.
- (9) OKAZAKI A. - J. Phys. Soc. Japan, 16(1961), p. 1162.
- (10) GRØNVOLD F., HARALDSEN H., VIHOVDE J. - Acta Chem. Scand., 8 (1954), p. 1927.
- (11) BØHM F., GRØNVOLD F., HARALDSEN H., PRYDZ H. - Acta Chem. Scand., 9(1955), p. 1510.
- (12) GRØNVOLD F., JACOBSEN E. - Acta Chem. Scand., 10(1956), p. 1440.
- (13) GRØNVOLD F., HAGBERG D., HARALDSEN H. - Acta Chem. Scand., 12(1958), p. 971.
- (14) GRØNVOLD F., KJKSHUS A., RAAUM F. - Acta Cryst., 14(1961), p. 930.
- (15) GRØNVOLD F., LANGMYHR F. J. - Acta Chem. Scand., 15(1961), p. 1949.
- (16) KASPER J. S., PRENER J. S. - Acta Cryst., 7(1954), p. 246.
- (17) KASPER J. S., CHRIST C. L. - J. Chem. Phys., 21(1953), p. 1897.
- (18) HARALDSEN H., KOWALSKI E. - Z. anorg. Chem., 224(1935), p. 329.
- (19) GUILLAUD C., BARBEZAT S. - C. R. Acad. Sci., 222(1946), p. 386.
- (20) STRUKTURBERICHT - Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1913 à 1939.
- (21) FRANCK F. C., KASPER J. S. - Acta Cryst., 11(1958), p. 184.
- (22) FRANCK F. C., KASPER J. S. - Acta Cryst., 12(1959), p. 483.
- (23) GAY R. - Cours de cristallographie, Gauthier-Villars, Paris 1958.
- (24) CORNISH A. J. - Acta Metal., 6(1958), p. 371.

- (25) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, Kynoch Press, Birmingham, 1952.
- (26) EHRLICH P. - Z. anorg. Chem., 260(1949), p. 1
- (27) CARLSSON O., HAGG G. - Z. Krist., A83(1932), p. 308.
- (28) WYCKOFF R. W. G. - Crystal Structures, Interscience Publishers, New York.
- (29) GUINIER A. - Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod 1956.
- (30) BUEGERER M. J. X-ray cristallography, Wiley, New York, 1958.
- (31) BACON G. E. - Neutron diffraction, Clarendon Press, Oxford 1962.
- (32) CORLISS L. M., ELLIOT N., HASTINGS J. M., SASS R. L. - Phys. Rev. (U. S. A.), 122 (1961), p. 1402.
- (33) BERTAUT F. - C. R. Acad. Sci., 252(1961), p. 76.
- (34) BERTAUT F. - C. R. Acad. Sci., 252(1961), p. 252.
- (35) BERTAUT F. - C. R. Acad. Sci., 252(1961), p. 2032.
- (36) BERTAUT F. - C. R. Acad. Sci., 252(1961), p. 2078.
- (37) BERTAUT F. - C. R. Acad. Sci., 252(1961), p. 3895.
- (38) BERTAUT E. F. - Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 77(1954), p. 275.
- (39) NEEL L. - Ann. Physique, 3(1948), p. 137.
- (40) PAUTHENET R. - Ann. Physique, 7 (1952), p. 710.
- (41) MURAT M., EYRAUD C. - C. R. Acad. Sci., 254(1962), p. 3084.
- (42) HEIKES R. R., JOHNSTON W. D. - J. Chem. Phys. USA, 26(1957), p. 582.
- (43) MOISSAN H. - C. R. Acad. Sci., 90(1880), p. 817.
- (44) COGNIAT M. - Mesure, 307(1961), p. 1539.
- (45) DE JONG W. F., WILLEMS H. W. V. - Physica, 7(1927), p. 74.
- (46) HARALDSEN H., MEHMED F. - Z. anorg. Chem., 239(1938), p. 369.
- (47) TSUBOKAWA I. - J. Phys. Soc. Jap., 15(1960), p. 2243.
- (48) THOMAS L. M., UMEDA K. - J. Chem. Phys., 26(1957), p. 2.
- (49) CHEVRETON M., BERTAUT F. - C. R. Acad. Sci., 253(1961), p. 145.
- (50) YANNAQUIS N., REGOURD M., MAZIERES C., GUINIER A. - Bull. Soc. Franç. Minér., Crist., 85(1962), p. 271.
- (51) OFTEDAL I. - Z. phys. Chem., 128(1927), p. 135.
- (52) HARALDSEN H., NEUBER A. - Z. anorg. Chem., 234(1937), p. 353.
- (53) GUILLAUD C. - C. R. Acad. Sci., 222(1946), p. 1224.
- (54) JELLINEK F. - Oesterreich. Chem. Ztg., 60(1959), p. 311.
- (55) HIRONE T., CHIBA S. - J. Phys. Soc. Japan, 15(1960), p. 1991.
- (56) CHEVRETON M., BERTAUT E. F., JELLINEK F. - Acta Cryst., 16(1963), p. 431.
- (57) NOWOTNY H., SCHUBERT K., - Z. Metallkunde, 37(1946), p. 23.

- (58) CHEVRETON M., BERTAUT F. - C.R. Acad. Sci., 255(1962), p. 1275.
- (59) BARONI A. - Z. Krist., A99(1938), p. 336.
- (60) HARALDSEN H., GRØNVOLD F., HURLEN T. - Z. anorg. Chem., 283(1956), p. 143.
- (61) KLEMM W., FRATINI N. - Z. anorg. Chem., 251(1943), p. 222.
- (62) CHEVRETON M. - Congrès de l'Union Internationale de Cristallographie, Rome, sept. 1963.
- (63) HAHN H., SCHRODER K.F. - Z. anorg. Chem., 229(1952), p. 135.
- (64) BERTAUT E.F., CHEVRETON M., ROULT G. - (à paraître).
- (65) BERTAUT E.F., JANSEN R., ROULT G. - (à paraître).
- (66) HAHN H., DE LORENT C., HARDER B. - Z. anorg. Chem. 283(1956), p. 138.
- (67) TSUBOKAWA I. - J. Phys. Soc. Japan, 11(1956), p. 662.
- (68) LOTGERING F.K., GORTER E.W. - J. Phys. Chem. Solids, 3(1957), p. 238.
- (69) CABLE J.W., WILKINSON M.K., WOLLAN E.O. - Phys. Rev., 118(1960), p. 950.
- (70) ROULT G., BERTAUT E.F., JANSEN R., PAUTHENET R., CHEVRETON M. - Congrès de l'Union Internationale de Cristallographie, Rome, sept. 1963.
- (71) HASTINGS J.M., ELLIOTT N., CORLISS L.M. - Phys. Rev., 115(1959), p. 13.
- (72) MASUMOTO K., HIHARA T., KAMIGAICHI T. - J. Phys. Soc. Japan, 17(1962), p. 1209.
- (73) DE BOER J.H., VERWEY E.J.W. - Proc. Phys. Soc., 49A(1937), p. 59.
- (74) VERWEY E.J.W., HAAYMAN P.W., ROMEIJN F.C. - J. Chem. Phys. 15(1947), p. 181.
- (75) ABRAHAMS S.C., CALHOUN B.A. - Acta Cryst., 8(1955), p. 257.
- (76) BICKFORD L.R. - Rev. Mod. Phys., 25(1953), p. 75.
- (77) PAUTHENET R., BIN M. - Congrès de Magnétisme, Pittsburgh Pa. U.S.A., nov. 1962.
- (78) BENOIT R. - Thèse, Grenoble, 1954.
- (79) KAMIGAICHI T., MASUMOTO K. - J. Phys. Soc. Japan, 15(1960), p. 1355.
- (80) KIEU VAN CON, SUCHET J. - C.R. Acad. Sci., 2(1963), p. 2823.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	
CHAPITRE 1 - LA STRUCTURE NiAs.....	11
I - Empilement compact de sphères	11
II - Structure NaCl et structure NiAs.....	13
III - Données analytiques sur la structure NiAs.....	14
IV - Structures dérivées du type NiAs.....	15
CHAPITRE 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE DES STRUCTURES	16
I - Préparation des composés	16
II - Diffraction des rayons X	17
III - Diffraction des neutrons	21
IV - Etude de la susceptibilité magnétique	25
V - Etude de la conductibilité électrique	26
VI - Techniques annexes	27
VII - Détermination des structures.....	28
CHAPITRE 3 - ETUDE AUX RAYONS X DU SYSTEME CHROME- SELENIUM	30
I - Historique	30
II - Composés étudiés	31
III - Structure de Cr_2Se_3	32
IV - Structure de Cr_3Se_4	37
V - Structure de Cr_7Se_8	46
VI - Structure de $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Se}$	52
VII - Composés intermédiaires ; domaines d'homogénéité et domaines biphasés ; discussion	56
CHAPITRE 4 - ETUDE AUX RAYONS X DU SYSTEME CHROME- TELLURE.....	61
I - Historique	61
II - Composés étudiés	62
III - Structure de Cr_2Te_3	62
IV - Structure de Cr_3Te_4	69

V - Structure de Cr_7Te_8	Pages 72
VI - Structure de $\text{Cr}_{1-\epsilon}\text{Te}$	75
VII - Discussion. Existence d'une phase Cr_5Te_8	77
CHAPITRE 5 - ETUDE DE COMPOSES ISOTYPES DE Cr_3Se_4 ET Cr_3Te_4	80
I - Origine des isotopies	80
II - Composés isotypes binaires M_3X_4	80
III - Composés isotypes ternaires $\text{MM}'_2\text{Se}_4$	84
IV - $\text{Cr}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$	87
V - Conclusion	88
CHAPITRE 6 - ETUDES MAGNETIQUES DE Cr_3Se_4 ET Cr_3Te_4 ...	89
I - Etude de la susceptibilité magnétique de Cr_3Se_4	89
II - Structure magnétique de Cr_3Se_4 et Cr_3Te_4	91
CHAPITRE 7 - ETUDES DE CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE ...	95
I - Composés chrome-sélénium.....	95
II - Composés chrome-tellure	99
RESUME ET CONCLUSIONS	100
BIBLIOGRAPHIE	107

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"APPLICATION DE LA DIFFRACTION DES NEUTRONS AUX
PROBLEMES DES STRUCTURES CHIMIQUES"

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu :
Les Membres du Jury
M. PRETTRE
L. NEEL
C. EYRAUD
E. F. BERTAUT

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 13 janvier 1964
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS

